TOME 15. N° 5. MAI 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DES « JETS » DES MÉSONS

Par TCHANG-FONG HOANG,
Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique.

Sommaire. — L'analyse statistique des 54 jets produits par des primaires-p et -n du rayonnement cosmique dans les émulsions Ilford G 5 exposées à 30 km d'altitude montre qu'il est légitime de les attribuer à des cas de production multiple de mésons en un seul acte de collision nucléon-nucléon.

Les jets à faible multiplicité sont caractérisés par le fait que le coefficient de l'inélasticité de la collision est inférieur à l'unité, ayant pour moyenne 0,41. La multiplicité croît comme la racine quatrième de l'énergie du primaire dans le système du laboratoire.

Dans le cas des jets à grande multiplicité, le coefficient de l'inélasticité est égale à l'unité. Les mésons constituant ces jets sont exclusivement des mésons π.

Les secondaires des jets ont une forte interaction avec les noyaux, leur libre parcours moyen dans l'émulsion est de 23^{+20}_{-10} cm.

Le spectre intégral d'énergie des protons primaires déduit des jets-p de la présente série peut être représentée par $N(>E) \sim E^{1,1\pm 0,2}$.

1. **Introduction**. — Dans deux articles précédents [1] et [2], nous avons exposé des méthodes basées sur la distribution angulaire des secondaires pour analyser les « jets ». Une autre méthode d'approche partant des mêmes principes a été simultanément développée par l'École de Rome [3] (1), l'énergie du primaire estimée d'après cette méthode est tout à fait comparable à celle obtenue par les méthodes que nous avons employées. Ces auteurs ont examiné l'influence de la forme du spectre d'énergie des mésons émis dans le système du centre de masse sur la valeur estimée de l'énergie du primaire.

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus indiquent qu'il y a deux groupes distincts de multiplicité dont l'un plus faible croît très lentement avec l'énergie du primaire et l'autre, à égale énergie du primaire, a une multiplicité notablement plus grande. Cette séparation en deux groupes reste encore distincte, si, au lieu de se limiter aux jets ayant moins de deux branches noires et grises, on considère aussi ceux ayant trois ou quatre branches noires et grises; ces résultats ont été confirmés par l'équipe de Turin [4].

Dans cet article, nous allons discuter les résultats d'analyse de 54 jets. La statistique, quoique assez pauvre, permet néanmoins de trancher certaines hypothèses précédemment formulées pour interpréter les résultats observés.

2. **Choix des jets**. — Les 54 jets qui font l'objet de cette étude ont été systématiquement sélectionnés parmi 400 gerbes ayant chacune au moins cinq particules au minimum ($n_s \leq 5$) et moins de quatre branches grises et noires ($n_h \leq 4$). Ces gerbes ont été repérées au cours d'un dépouillement systématique d'une série d'émulsions Ilford G 5 (600 μ, 10 $\times$ 5 cm²) exposées à une altitude de 30 km et à une latitude géomagnétique de 51° N. La distribution des gerbes d'après la nature des primaires et le nombre des branches au minimum est résumée dans le tableau I.

Le fait que nous avons observé une proportion

(1) Nous tenons à remercier vivement le Professeur Amaldi d'avoir bien voulu nous communiquer les résultats de son équipe et de nous avoir fait bénéficier d'une intéressante discussion sur ce sujet.

relativement faible, soit 6,5 pour 100, des gerbes-*n* de primaires neutres en comparaison avec les gerbes-*p* produites par des primaires de charge unité indique que la grande majorité des gerbes repérées dans cette série d'émulsions photographiques est due au rayonnement cosmique primaire provenant de l'extérieur et n'ayant pas subi auparavant de collision avec les noyaux de l'atmosphère avant d'être détecté dans les émulsions. Notons, d'autre part, que les proportions des gerbes-α et de celles de primaires de $Z > 2$ par rapport aux gerbes-*p* sont bien en accord avec les proportions des noyaux lourds aux protons que l'on observe dans le rayonnement cosmique primaire [5].

Parmi les 72 gerbes-*p* et -*n* ayant moins de quatre branches noires et grises, il y en a 54 dont les dispositions géométriques permettent de faire une analyse détaillée par la méthode de la distribution angulaire des secondaires que nous avons exposée dans les articles précédents.

TABLEAU I.

Distribution des gerbes.

Nombre de branches au minimum n_s.	Primaire neutre.		Primaire charge unité.		Primaire-α.		Primaire $Z \geq 2$.	
	$n_h \leq 4$.	$n_h > 4$.	$n_h \leq 4$.	$n_h > 4$.	$n_h \leq 4$.	$n_h > 4$.	$n_h \leq 4$.	$n_h > 4$.
5	4	3	12	37	3	3	1	1
6	1	0	14	40	4	4	3	0
7	2	1	11	22	4	6	1	2
8	0	1	6	21	6	4	2	1
9	0	1	5	23	1	4	0	2
≥ 10	1	4	16	67	8	24	2	22
	8	10	64	210	26	45	9	28
Total	18		274		71		37	

Les résultats de mesure sont indiqués sur la figure 1. Pour éviter de surcharger le graphique,

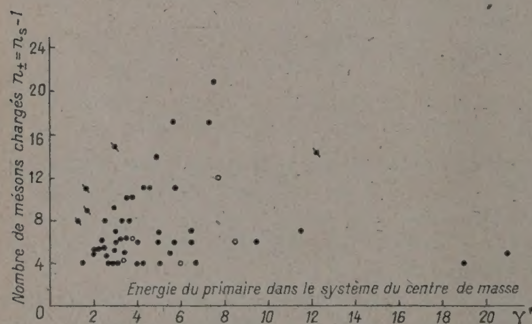


Fig. 1. — Multiplicité en fonction de l'énergie du primaire.

Les ● représentent les jets produits par des primaires de charge unité, et les ○ ceux à primaires neutres. Les cinq cas aberrants sont marqués par -●-.

nous n'avons pas indiqué les erreurs statistiques sur l'énergie du primaire γ' (exprimée en unité d'énergie de masse dans le système du centre de masse) et celle sur le nombre probable de mésons chargés $n_\pm = n_s - 1$. Rappelons toutefois que ces erreurs sont données par [2] :

$$\frac{\Delta\gamma'}{\gamma'} = \sqrt{\frac{3}{4(n_s - 1)}}, \qquad \Delta n_\pm = \sqrt{\frac{n_s}{3} + 1}.$$

3. **Hypothèse de production multiple en un seul acte**. — La méthode dont nous avons fait usage pour estimer l'énergie du primaire repose essentiellement sur l'hypothèse que les mésons constituants du jet sont produits en un seul acte de collision nucléon-nucléon. Il nous faut d'abord examiner de plus près la validité de cette hypothèse. Pour cela nous allons estimer la probabilité P_1 pour qu'un nucléon traversant un noyau de l'émulsion ne subisse qu'une seule collision avec un des nucléons du noyau heurté.

Désignons par $R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ le rayon du noyau heurté et par λ le libre parcours moyen de collision dans la matière nucléaire. La probabilité P_1 que nous cherchons est égale à :

$$P_1 = \int_0^R \frac{2R\sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2}}{\lambda} e^{-\frac{2R\sqrt{1-\left(\frac{x}{R}\right)^2}}{\lambda}} \frac{2\pi x \, dx}{\pi r^2}$$

$$= 2\left(\frac{\lambda}{2R}\right)^2 \left\{ 2 - \left[\left(\frac{2R}{\lambda}\right)^2 + 2\left(\frac{2R}{\lambda}\right) + 2\right] e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right\}.$$

TABLEAU II.

Estimation de probabilité P d'une seule collision.

Valeur du libre parcours moyen.	Cas du noyau d'argent $A = 108$.	Cas du noyau d'oxygène $A = 16$.
$\lambda = 2r_0$	0,15	0,24
$3r_0$	0,24	0,34
$4r_0$	0,30	0,34

Il n'est pas possible de connaître exactement la

valeur de λ; toutefois, nous pouvons en fixer une limite inférieure. En effet, si r_0 est le rayon d'un nucléon, on a $\lambda \geq 2\ r_0$. Nous avons indiqué dans le tableau II quelques valeurs de P_1 relatives à $A = 108$ et $A = 16$ en prenant successivement $\lambda = 2\ r_0$, $3\ r_0$ et $4\ r_0$.

Il est évident qu'à une valeur plus grande du libre parcours moyen λ correspond une probabilité plus grande pour qu'un nucléon incident ne subisse qu'une seule collision. Si donc nous prenons pour P_1 les valeurs correspondant à $\lambda = 2\ r_0$, nous pouvons estimer la limite inférieure du nombre de cas de telles collisions que nous devons attendre pour les 292 gerbes-*n* et -*p* observées dans la présente étude.

Or, la section efficace d'interaction des nucléons de très grande énergie avec le noyau est de l'ordre de la section géométrique; d'autre part, dans le cas de l'émulsion photographique, les sections efficaces des noyaux légers et celles des noyaux lourds sont environ dans le rapport de 1 à 3. En conséquence, le nombre de simples collisions parmi les 292 cas de gerbes en question est de l'ordre de 64. Or, nous en avons observé 72 avec $n_h \leq 4$, valeur tout à fait comparable au nombre de cas attendu.

Ainsi, il nous semble légitime d'attribuer les gerbes-*n* et -*p* ayant moins de quatre branches noires et grises (jets) à des cas de simples collisions nucléon-nucléon. Quoi qu'il en soit, il n'est pas exclu, comme il l'a été signalé [1], qu'une partie de mésons d'un jet soit due aux collisions secondaires entre les mésons créés dans le premier acte et les nucléons du noyau. Une telle éventualité est très probable, d'autant plus que le nombre des mésons en jeu est plus grand que celui des nucléons et que, vu les plus grands angles qu'ils font avec le primaire, le trajet moyen qu'ils effectuent dans le noyau se trouve en général plus grand que celui des nucléons en collision.

Si donc nous analysons un tel jet, par la méthode employée, nous risquons de sous-estimer l'énergie du primaire et, en même temps, surestimer la multiplicité : ce qui fait déplacer le point représentant $n_{\pm} = n_s - 1$ en fonction de γ' vers la région de grande multiplicité. Mais on ne saurait encore expliquer la séparation nette telle que nous l'avons observée.

4. **Coefficient d'inélasticité de la collision.** — Nous avons introduit [1], [2], le coefficient d'inélasticité de collision *k* défini par le rapport de l'énergie absorbée par la création des mésons (chargés et neutres) à l'énergie disponible dans le système du centre de masse. Nous avons montré que ce coefficient peut être estimé au moyen de l'angle limite θ_L du jet :

$$k = \frac{1,5\, n_{\pm} \gamma' \sin \theta_L}{2 \mu (\gamma' - 1)},$$

μ étant le rapport de masse d'un nucléon à celle du méson.

Nous ne connaissons pas la nature des secondaires, mais rien ne nous empêche d'évaluer pour chaque

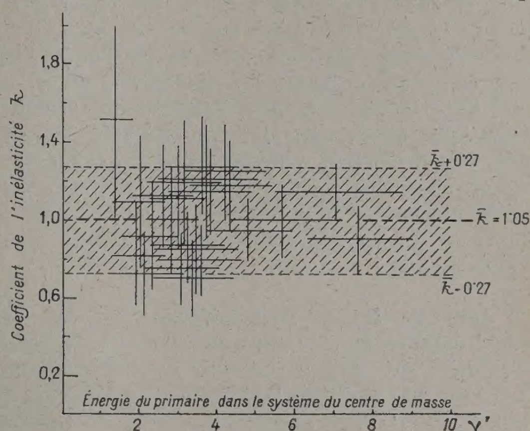


Fig. 2. — Coefficients de l'inélasticité de collision des jets à grande multiplicité. La valeur moyenne de *k* est égale à l'unité, l'écart type étant de 0,27. Les collisions sont complètement inélastiques.

jet le coefficient *k* en supposant qu'il s'agit des mésons π ($\mu = 6{,}7$), puis de comparer les valeurs ainsi trouvées. Les résultats ainsi obtenus montrent que *k* prend des valeurs distinctes suivant que l'on a affaire à des jets de grande multiplicité ou à des jets de faible multiplicité.

Dans le premier cas, les valeurs de *k* sont, dans les limites de fluctuations statistiques, indépendantes de l'énergie du primaire. Nous avons porté sur la figure 2 les résultats de 27 jets de grande multiplicité de la présente étude. La moyenne de *k* est de 1,05 et l'écart quadratique moyen est de 0,27.

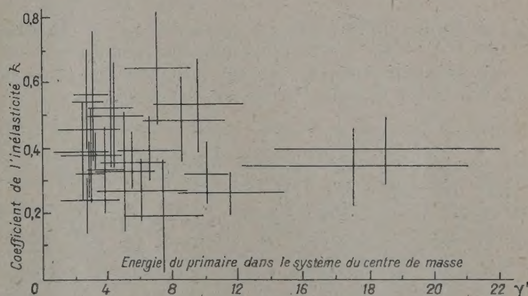


Fig. 3. — Coefficient de l'inélasticité de collision des jets à faible multiplicité. Dans ce cas, la valeur moyenne de *k* est de 0,41.

Pour les jets de faible multiplicité, nous trouvons que les valeurs de *k* sont notablement inférieures à l'unité : la moyenne de 22 jets que nous avons ici n'est que 0,41 et l'écart type est de 0,11. Les valeurs de *k* relatives à ces jets sont marquées sur la figure 3

Ces considérations nous montrent qu'il est possible de prendre le coefficient d'inélasticité k défini par la relation précédente comme un critère pour séparer les jets en deux groupes : l'un de grande multiplicité et l'autre de faible multiplicité. Nous allons voir par la suite que cette manière de séparer les jets est en accord avec les résultats que l'on obtient au moyen d'un autre critère basé sur la forme de la loi liant la multiplicité à l'énergie du primaire.

Signalons, enfin, que parmi les 54 jets de cette étude, il y en a cinq, marqués par ø sur la figure 1, qui font exception à cette séparation. Ils sont probablement des cas de production en plusieurs actes. Nous n'en tenons pas compte dans la suite de la discussion.

5. **Jets de faible multiplicité.** — Une des caractéristiques la plus saillante des jets de faible multiplicité est que le nombre de mésons constituant ces jets croît très lentement avec l'énergie du primaire. Parmi les 22 cas de ce groupe, la plus grande

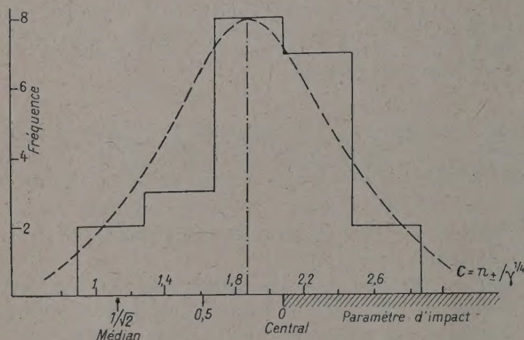


Fig. 4. — Distribution des quotients $C = \frac{n_{\pm}}{\gamma^{\frac{1}{4}}}$ relatifs aux jets à faible multiplicité. La moyenne des C est égale à 1,87, et l'écart quadratique moyen, 0,35.
Les valeurs du paramètre d'impact marquées sur l'axe OC ont été tirées d'après Pickup et Voyvodic.

multiplicité observée (mésons chargés $n_{\pm} = n_s - 1$) n'a pas dépassé 7 (*fig.* 1).

D'après les considérations du paragraphe 3, il nous semble raisonnable d'attribuer les mésons de ces jets à des productions en un seul acte de collision nucléon-nucléon. Alors, nous pouvons nous demander comment varie la multiplicité en fonction de l'énergie du primaire. Nous allons voir que, d'après les résultats dont nous disposons ici, on peut représenter la multiplicité par une loi en racine carrée de γ'. En d'autres termes, la multiplicité varie comme la racine quatrième de l'énergie du primaire $\gamma \simeq 2\gamma'^2$ exprimée dans le système du laboratoire.

En effet, si nous formons les quotients $C = \frac{n_{\pm}}{\gamma^{\frac{1}{4}}}$ pour les 22 jets de ce groupe, nous trouvons qu'ils fluctuent autour de la moyenne 1,87 avec un écart quadratique moyen 0,35. La distribution des valeurs de C est représentée par l'histogramme de la figure 4. Nous voyons qu'il peut être rapproché d'une distribution gaussienne centrée sur la valeur moyenne 1,87 avec un écart type $\sigma = 0,35$ (courbe en trait discontinu sur la même figure).

En conséquence, la loi empirique donnant la multiplicité en fonction de l'énergie du primaire peut s'écrire :

$$n_{\pm} = (1,87 \pm 0,35)\,\gamma^{\frac{1}{4}}.$$

Cette relation étant en bon accord avec la prédiction de la théorie de Fermi [6], nous allons l'examiner plus en détail en vue de faire une confrontation avec les résultats théoriques.

Selon la théorie de Fermi, la multiplicité croît comme la racine quatrième de l'énergie du primaire (exprimée dans le système du laboratoire); le coefficient C de proportionalité, dépendant du paramètre d'impact des nucléons, a été calculé par Pickup et Voyvodic [7] d'après les formules de Fermi. En reportant le long de l'axe des C de la figure 4 les valeurs correspondantes du paramètre d'impact, nous remarquons que le pic de l'histogramme de la distribution se trouve tout près de la position relative à la valeur zéro du paramètre d'impact, ce qui montre que les collisions les plus probables sont celles de plein-fouet.

Ceci est tout à fait en accord avec les résultats que nous avons avons obtenus auparavant en étudiant la distribution angulaire des mésons dans le système du centre de masse. Nous avons trouvé [1] que dans le domaine d'énergie de 50 à 1 000 BeV, la distribution angulaire des mésons dans le système du centre de masse est quasi-isotrope, ce qui correspond à des collisions centrales des nucléons.

Examinons maintenant l'hypothèse faite au paragraphe 4 à propos du coefficient d'inélasticité k. Dans les calculs, nous avons supposé que les secondaires du jet sont des mésons π, et nous avons trouvé pour le groupe de jets de faible multiplicité, $k < 1$. Ceci nous suggère qu'il est possible d'avoir parmi les secondaires des mésons K plus lourds que les π tels qu'en ont observés Perkins et al [8] dans leur étude des jets. Car on sait que, dans ce cas, à cause de la masse plus grande des mésons K, le coefficient d'inélasticité se trouve effectivement plus grand que celui que nous avons évalué.

Désignons par $\frac{n_K}{n_\pi}$ le rapport des nombres de mésons K et π dans un jet et par k' le coefficient d'inélasticité dans ce cas. Un calcul simple (²) permet d'exprimer k' en fonction de k précédemment

(²) Nous avons admis que les mésons K et π ont les mêmes énergies moyennes dans le système du centre de masse et que la proportion des K neutres aux K chargés est la même que celle pour les π.

défini en supposant que tous les secondaires sont des mésons π,

$$\frac{k'}{k} = \frac{1 + 3{,}7\,\frac{n_K}{n_\pi}}{1 + \frac{n_K}{n_\pi}},$$

le coefficient 3,7 provient du rapport de la masse du K à celle du π.

A défaut de connaissance expérimentale sur le rapport $\frac{n_K}{n_\pi}$ en fonction de l'énergie du primaire, nous nous contentons seulement d'estimer l'ordre de grandeur de $\frac{k'}{k}$ en utilisant les valeurs théoriques de $\frac{n_K}{n_\pi}$ calculées par Haber-Schaim et al. [9] selon le modèle statistique de Fermi. Nous trouvons que pour les primaires d'énergie allant de 50 à 1 000 BeV (dans le système du laboratoire), $\frac{k'}{k}$ varie très lentement de 1,9 à 2,2. Moyennant quoi nous voyons que les nouvelles valeurs du coefficient d'inélasticité sont encore très inférieures à l'unité, valeur que l'on a trouvée pour les jets de grande multiplicité.

Ainsi, sous réserve que ces considérations ne soient pas trop loin de la réalité, nous pouvons dire que pour les jets de faible multiplicité le coefficient d'inélasticité est inférieur à l'unité. Nous avons interprété ce résultat en supposant que la collision des nucléons dans ce cas n'est pas complètement inélastique, mais on peut aussi interpréter, comme l'a fait Peters [10], en supposant qu'un ou deux mésons du jet emportent la grande partie de l'énergie cédée par les nucléons en collision.

6. **Jets de grande multiplicité**. — Nous avons vu que les coefficients d'inélasticité k de ces jets sont, dans les limites des fluctuations statistiques, égaux à l'unité. En conséquence, avec l'hypothèse de production en un seul acte, nous concluons que les mésons constituant les jets de grande multiplicité sont des mésons π (³) et que, dans ces cas, la multiplicité est proportionnelle à l'énergie $2(\gamma' - 1)$ des nucléons en collision.

Nous avons reporté sur la figure 5 des valeurs de multiplicité en fonction de l'énergie du primaire γ' pour les 27 jets de grande multiplicité de la présente étude. En traçant la droite la mieux adaptée, nous trouvons la relation liant la multiplicité et l'énergie du primaire γ' :

$$n_\pm = 3{,}05\,\gamma' - 2{,}33.$$

De là nous pouvons estimer l'énergie moyenne des mésons (cinétique plus l'énergie de masse) dans le système du centre de masse des nucléons en collision; nous trouvons qu'elle est de l'ordre de trois fois l'énergie de masse des mésons π. Ce résultat est tout à fait comparable avec celui que l'on déduit du spectre d'énergie des secondaires des gerbes déterminé par Bristol [11].

Nous allons maintenant examiner l'hypothèse que les primaires des jets de grande multiplicité et ceux de faible multiplicité sont de nature différente. Signalons à ce propos que l'École de Rome [12] a observé un remarquable exemple d'un jet-p de

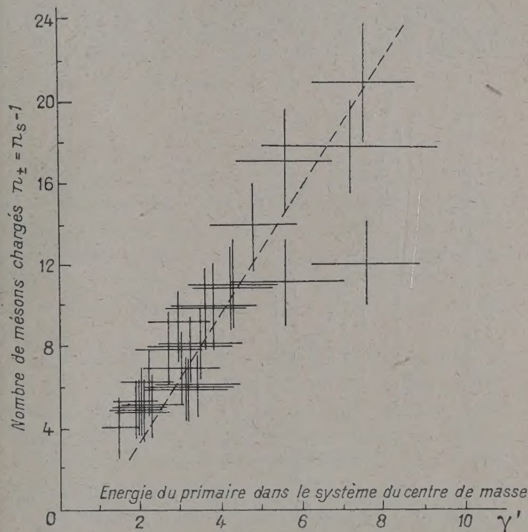


Fig. 5. — Multiplicité en fonction de l'énergie du primaire γ' des 27 jets dont les coefficients de l'inélasticité k sont de l'ordre de l'unité.

Une relation empirique liant $n_\pm$ et γ' est obtenue en traçant la droite la mieux adaptée.

faible multiplicité dont l'un des secondaires produit un jet de plus grande multiplicité (⁴).

Comme il n'est pas possible de remonter les primaires des jets dans les émulsions dont nous disposons dans cette étude, nous ne pouvons examiner cette hypothèse qu'avec d'autres considérations. D'après les statistiques des gerbes (§ 2), nous savons que la grande majorité des primaires chargés des jets-p sont des protons primaires provenant de l'extérieur de l'atmosphère. Ceci, du reste, est assez évident, puisque les émulsions ont été exposées à une altitude (30 km) correspondant seulement à $\frac{1}{4}$ du libre parcours moyen d'interaction des protons primaires. Nous sommes donc conduits à penser

(³) Parmi les 27 jets de ce groupe, nous en avons observé un : $3 + 11\,p$, dont 9 secondaires sont assez longs pour permettre la mesure par scattering, 7 de ces secondaires ont été identifiés comme étant des mésons π.

(⁴) Un pareil cas a été récemment observé à ce laboratoire dans les « émulsions sans support » (stripped émulsions) de *Vol International Sardègne*, 1953, lot n° 22.

que la nature des primaires des deux groupes de jets, de faible et de grande multiplicité, est probablement la même.

Nous pouvons trouver d'autres indications sur cette question en examinant la variation de leur fréquence en fonction de la multiplicité. D'après l'histogramme de la figure 6 nous voyons que la fréquence de ces jets suit approximativement la loi $\frac{1}{n_{\pm}^2}$ (courbe en trait plein); en effet, le test de χ^2 donne dans ce cas une valeur de P égale à 0,8, ce qui montre que la loi ainsi adoptée représente assez bien la fréquence observée. Ainsi, la fréquence des jets de grande multiplicité varie à peu près comme l'inverse de l'énergie du primaire. Or, cette loi de

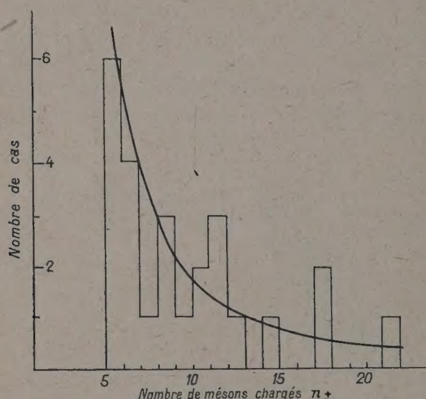


Fig. 6. — Fréquence des jets à grande multiplicité en fonction de nombre de mésons chargés constituant les jets.

La courbe correspond à la loi $\frac{1}{n_{\pm}^2}$.

décroissance semble beaucoup trop lente pour que l'on puisse considérer les primaires de jets comme des mésons secondaires provenant des collisions du rayonnement cosmique primaire avec les noyaux qu'il a heurtés au cours de son passage à travers la matière. En résumant, nous voyons qu'il est difficile d'attribuer les primaires des jets de grande multiplicité à des particules de nature différente de ceux des jets de faible multiplicité.

7. **Interactions dues aux secondaires des jets.** — Nous avons examiné les secondaires de 54 jets en les suivant l'un après l'autre jusqu'à la sortie de l'émulsion. La longueur totale des secondaires suivis est de 92 cm (compte tenu des corrections d'inclinaison de la trace et de la contraction de la gélatine). Nous avons observé deux coudes et quatre interactions.

Voici les descriptions de ces événements :

1° *Coudes.* — Les deux coudes sont de $\sim 2°$ et aux distances 1 600 et 2 000 μ des centres des jets. Il n'y a pas de changement d'ionisation (au minimum), pas de « blob » aux sommets des coudes.

2° *Interactions.* — Les quatre interactions secondaires observées sont décrites dans le tableau suivant :

TABLEAU III.

Intéractions secondaires.

Événement n^{os}	Nombre de branches au minimum.	noires et grises.
1............	0	6
2............	4	4
3............	5	14
4............	6	3

D'après nos observations, il ne semble pas évident, comme il l'a été signalé par Lal et al. [13], que le rapport du nombre de branches noires et grises au nombre de branches au minimum soit, en moyenne, plus petit pour les interactions produites par des particules secondaires des gerbes.

Si nous attribuons les deux cas de coudes au scattering coulombien, nous trouvons pour le libre parcours moyen d'interaction des secondaires des gerbes : 23^{+20}_{-10} cm, les erreurs figurées ici étant celles correspondant aux fluctuations fiduciales [14]. Les énergies des secondaires auxquels nous avons affaire sont comprises entre les limites de 50 MeV et 100 BeV en supposant toutefois qu'ils sont des mésons π.

Cette valeur du libre parcours moyen, de l'ordre de grandeur correspondant à la section géométrique dans l'émulsion, est en bon accord avec les valeurs de Bristol [15], [16] et celles de Columbia [17] sur des mésons π positifs de 80 MeV ainsi que les récents résultats de Chicago [18] avec des mésons π négatifs de 210 MeV.

8. **Spectre d'énergie des primaires.** — D'après les considérations du paragraphe 2, nous avons conclu que la grande majorité des primaires de charge unité des jets de la présente étude est probablement due aux protons primaires. Nous nous proposons d'en déterminer le spectre d'énergie.

Admettons que le spectre intégral d'énergie suit une loi de puissance, c'est-à-dire le nombre de protons primaires d'énergie (dans le système du laboratoire) supérieure à E est proportionnelle à E^{-s} :

$$N(>E) \sim E^{-s}.$$

L'exposant s peut être estimé d'après la méthode du maximum de vraisemblance (⁵).

Si E_0 désigne la limite inférieure du spectre et $E_1, E_2, \ldots, E_i, \ldots, E_n$ les n valeurs dans l'ordre

(⁵) Une analyse détaillée de la méthode sera publiée ultérieurement. HOANG, JAUNEAU et MABBOUX (à paraître).

croissant des énergies des primaires constituant le spectre, nous trouvons pour la valeur de s en première approximation :

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{n}\sum_i \operatorname{Log} E_i - \operatorname{Log} E_0,$$

Log désignant le logarithme népérien, et en seconde approximation nous avons :

$$s' = s + s^2 \frac{\operatorname{Log}\frac{E_n}{E_0}}{\left(\frac{E_n}{E_0}\right)^s - 1}.$$

L'écart type est

$$\sigma(s) \simeq \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

Si nous fixons la limite inférieure du spectre $E_0 = 20$ BeV, nous avons $n = 33$ valeurs étalées entre 20 et 1 000 BeV. La valeur de l'exposant ainsi trouvée est, dans le cas de la première approximation, $s = 1{,}05 \pm 0{,}18$ qui ne diffère que de 0,003 par rapport à la valeur s' de la seconde approximation.

Notons que l'exposant s se trouve légèrement augmenté si nous prenons pour limite inférieure du spectre $E_0 = 50$ BeV au lieu de 20 BeV. Dans ce cas nous avons 15 valeurs pour fixer la forme du spectre et nous trouvons $s = 1{,}12 \pm 0{,}29$.

Ainsi, dans la région de 20-1 000 BeV, le spectre d'énergie des protons primaires d'après les mesures des jets est :

$$N(>E) \sim E^{1,1\pm 0,2}$$

qui est comparable aux résultats de Winckler et al. [19] et de Allen et al. [20], pour les primaires d'énergies comprises entre 1 et 10 BeV.

9. Conclusion. — Pour résumer l'ensemble des résultats d'analyse des 54 jets de la présente étude, nous allons énumérer les points suivants.

Les jets de faible multiplicité sont très probablement des cas de production multiple en un seul acte. La multiplicité croît comme la racine quatrième de l'énergie du primaire. Le coefficient d'inélasticité de la collision nucléon-nucléon responsable de la production est inférieur à l'unité.

Si les mésons des jets de grande multiplicité sont produits en un seul acte, la multiplicité croît comme la racine carrée de l'énergie du primaire. Le coefficient d'inélasticité est égal à l'unité. Les mésons constituants de la gerbe sont exclusivement des mésons π.

Au contraire, si les mésons de ces jets sont en partie dus aux collisions secondaires, il y a plus de chance pour que ces collisions secondaires aient lieu entre les mésons produits dans l'acte précédent et les nucléons du noyau heurté.

Les secondaires (au minimum) des jets ont une forte interaction avec les noyaux, la section efficace étant de l'ordre de la section géométrique.

Le spectre intégrale d'énergie des protons primaires déduit des jets-p peut être représenté par une loi de puissance :

$$N(>E) \sim E^{1,1\pm 0,2}.$$

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur Leprince-Ringuet qui a bien voulu m'accorder un bienveillant accueil à son laboratoire. C'est grâce à ses conseils et ses encouragements que j'ai pu poursuivre ce travail dans une stimulante et cordiale atmosphère qu'il a su créer parmi son équipe.

Je remercie très vivement M. le Professeur Occhialini d'avoir bien voulu m'inviter à participer à la collaboration qu'il a organisée entre Bruxelles, Milan et Paris pour faciliter nos recherches sur ce sujet. Je remercie cordialement mes collègues : Mme Dilworth-Occhialini, MM. Goldsack et Scarsi de l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Mes remerciements vont à tous les membres du Laboratoire de l'École Polytechnique, particulièrement M. Peyrou, sous-directeur, Mme Jacqueline Jouvain et M. Jauneau pour de nombreuses discussions. Je remercie le groupe des jeunes filles faisant le dépouillement des émulsions et, particulièrement Mlle Michelle Clavel qui m'a aidé à faire de nombreuses mesures.

Ce travail a été accompli grâce à une allocation du C. N. R. S., qu'il soit également remercié.

Manuscrit reçu le 20 janvier 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hoang. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 395.

[2] Dilworth, Goldsack, Hoang et Scarsi. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1551; *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1261; Congrès international des Rayons cosmiques, Bagnères, 1953.

[3] Castagnoli, Cortini, Franzinetti, Manfredini et Moreno. — Rapport (par Moreno) au Congrès international des Rayons cosmiques, Bagnères, 1953; *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1539.

[4] Bertolino, Debenedetti, Lovera et Vigne. — *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 991.

[5] Peters. — Progress in Cosmic-Rays. North Holland Publishing Co, 1952.

[6] Fermi. — *Progress theor. Physics*, 1950, **5**, 570; *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 683.

[7] Pickup et Voyvodic. — *Phys. Rev.*, 1951, **89**, 1190.

[8] Daniel, Davis, Mulvey et Perkins. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 753.
Perkins. — Congrès international des Rayons cosmiques, Bagnères, 1953.

[9] Haber-Schaim et Yekutieli. — *Phil. Mag.*, 1952,

43, 997; Congrès international des Rayons cosmiques, Bagnères, 1953.
[10] PETERS. — Congrès international des Rayons cosmiques, Bagnères, 1953.
[11] CAMERINI, LOCK et PERKINS. — Progress in Cosmic-Rays. North Holland Publishing Co, 1952.
[12] Communication privée du Professeur Amaldi.
[13] LAL, PAL, PETERS et SWAM. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1952, **36**, 75.
[14] REGENER. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 161.
[15] LOCK et YEKUTIELI. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 231.
[16] MULVEY. — Communication privée.
[17] BERNARDINI et LÉVY. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 61.
[18] MORRISH. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 674.
[19] WINKLER, STIX, DWIGHT et SABRI. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 656.
[20] ALLEN et SINGER. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 819.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 344.

ORIENTATION MAGNÉTIQUE DES SONDES STRATOSPHÉRIQUES

Par J. HEIDMANN,
Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique.

Sommaire. — Nous décrivons un appareil destiné à garder orientées dans une direction fixe les émulsions photographiques nucléaires envoyées en ballons dans la stratosphère pour l'étude du rayonnement cosmique. L'appareil est suspendu par flottage, guidé par aimants et amorti par un amortisseur liquide; un enregistreur de soleil sert de contrôle. L'appareil est très léger (5 kg) et a volé deux fois, avec succès.

1. **Introduction.** — Le champ magnétique de la terre exerce sur la radiation cosmique primaire une action sélective dont on peut tirer parti pour l'étudier. Mais cette sélection est fortement brouillée, au sol, par les interactions secondaires que subissent les rayons cosmiques lorsqu'ils traversent l'atmosphère. Pour diminuer ce brouillage, il faut recourir à des études faites dans la stratosphère. Là malheureusement on perd l'avantage d'une orientation fixe de l'appareil de mesure et les effets directionnels créés par le champ de la terre sont effacés par variation indéterminée de l'azimuth.

Ainsi d'habitude on se contente de l'étude de l'effet de latitude, beaucoup moins riche et nécessitant des vols différents difficiles à étalonner.

Cependant des expériences ont été faites en tenant compte de la variable angle azimuthal.

Une méthode consiste à avoir un appareil de mesure directionnel (télescope de compteurs, par exemple) et à noter son orientation aux instants où il reçoit un rayon. Cette méthode a été employée dans les vols stratosphériques en ballons montés d'avant la guerre, en V 2 et Aerobee, et en balllon Skyhook.

Une autre méthode consiste à avoir un appareil enregistrant l'angle d'arrivée des rayons (plusieurs télescopes de compteurs, par exemple) et à le maintenir orienté fixement. C'est la méthode qui s'impose lorsque l'on veut utiliser comme enregistreur des émulsions photographiques nucléaires. Le point de repère le plus commode est fourni par le champ magnétique terrestre lui-même. Celui-ci peut être utilisé de deux façons :

1° Comme commande d'un servomécanisme, qui selon l'information qu'il reçoit, gardera le matériel à orienter dans une direction fixe. Ce système a donné lieu à diverses réalisations ([1]). Mais il nécessite un appareillage lourd et complexe.

2° Comme force agissant directement sur le matériel à orienter pour le maintenir en position. Comme cette force est faible (dans notre réalisation elle donne un couple inférieur à 1 g-poids × cm) deux problèmes se présentent de suite : *a*. la suspension du matériel doit être quasi sans frottements, et *b*. elle nécessite alors l'adjonction d'un système amortisseur d'oscillations.

Une suspension par roulement à billes ayant été essayée sans donner satisfaction par des chercheurs du laboratoire, nous avons utilisé une suspension par flottage, qui nous a conduit à l'appareil décrit ci-après.

2. **Principe.** — Le principe de l'appareil est très simple. Il est schématisé sur la figure 1 : un réservoir R, porté par les ballons, contient un liquide sur lequel flotte un flotteur F, maintenu en place par un pivot *p* fin et à jeu important, donc à faible couple de frottement; pour réduire ce couple, il est indispensable qu'il n'y ait qu'un seul pivot; ce flotteur contient le matériel à orienter P, un aimant M

([1]) S. E. GOLIAN et E. G. REILLY. *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 753; NEY, LINSLEY et FREIER, *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 206; G. ANDERSON, Communication privée; P. DEMERS, Université de Montréal, rapport intérieur.

ın amortisseur A et un appareil de contrôle C. A est tout simplement un récipient rempli de liquide et C un appareil photographique enregistrant le soleil.

Le fonctionnement sera le suivant : lorsque les ballons feront tourner le réservoir, un couple faible sera transmis au flotteur qui sera rappelé par le couple de l'aimant; pour éviter que les oscillations résultantes ne s'accumulent, elles sont amorties par travail de viscosité dans le liquide de l'amortisseur.

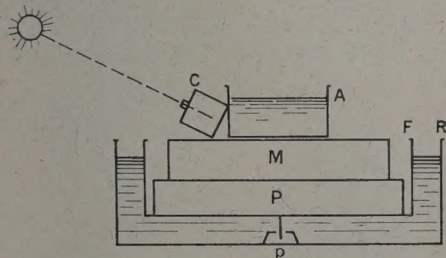


Fig. 1. — Schéma de principe.

L'ensemble sera contenu comme d'habitude dans une boîte protectrice, munie ici d'une fenêtre permettant l'insolation du contrôle C.

3. **Calcul de l'appareil.** — Les seuls ballons accessibles couramment aux cosmiciens sont les ballons-sondes météorologiques; employés en groupe d'une demi-douzaine, ils permettent des plafonnements de quelques heures vers 30 km d'altitude. Mais leur charge utile est faible, environ 5 kg pour un tel groupe. Il est donc indispensable de construire un appareil orientateur léger. Aussi une grande importante fut donnée au calcul des conditions de poids total minimum, ce qui a permis de réaliser un appareil dont le poids, tout compris, n'est pas six fois le poids du matériel à orienter. Ainsi 800 g d'émulsions photographiques nucléaires peuvent être orientées par un appareil de 4,500 kg.

a. Flottage. — Considérons un flotteur F et un réservoir R cylindriques (*fig*. 2); les paramètres à notre disposition sont le rayon du flotteur r, la hauteur immergée h et l'épaisseur d du manteau liquide (considérée partout la même pour simplifier). Désignons par α' et Ω les vitesses angulaires de rotation de F et R par rapport à la terre; si η est la viscosité du liquide, le couple exercé par R sur F par l'intermédiaire du liquide est, par un calcul facile :

$$C_f = 2\pi\eta(\Omega - \alpha')\,\frac{r^2(r+d)h + \frac{1}{4}r^4}{d}. \qquad (1)$$

Si $\mathfrak{M}$ est le moment magnétique spécifique et M_m la masse de l'aimant porté par le flotteur et $\mathcal{H}$ le champ magnétique terrestre horizontal, le couple magnétique est

$$C_m = -\,\mathfrak{M}\,M_m\,\mathcal{H}\sin\alpha.$$

α étant l'angle de l'aimant avec le Nord. Pour une vitesse angulaire constante Ω du réservoir, la position d'équilibre du flotteur α_e sera telle que $C_f = -\,C_m$; écrivant que la masse de l'aimant est une fraction β de la masse totale supportée par le flotteur :

$$M_m = \beta\pi r^2 h\,\delta_l$$

(δ_l, masse spécifique du liquide), on obtient :

$$\frac{(r+d)h + \frac{1}{4}r^2}{hd} = \gamma\beta, \qquad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\mathfrak{M}\mathcal{H}\,\delta_l\sin\alpha_e}{2\eta\Omega}. \qquad (2)$$

S'imposer que le flotteur reste orienté à moins d'une valeur donnée α_e près (en négligeant les oscillations autour des positions d'équilibre, qui d'ailleurs seront amorties, *voir* § *b*) pour des vitesses de rotation des ballons inférieures à une limite donnée Ω, c'est écrire

$$\frac{(r+d)h + \frac{1}{4}r^2}{hd} \leq \gamma\beta$$

ou

$$u \geq \frac{1 + \frac{t}{4}}{\gamma\beta - 1} \qquad (3)$$

en faisant un choix plus commode de paramètres : $u = \frac{d}{r}$ épaisseur relative du manteau liquide; $t = \frac{r}{h}$, aplatissement du flotteur.

Comme le matériau servant à la construction

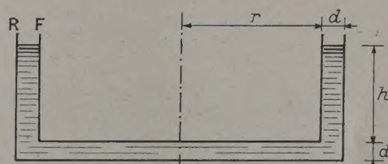


Fig. 2. — Flotteur et réservoir.

sera choisi très léger, le gros de la masse de l'appareil M (liquide du réservoir + masse flottée) est donnée par $M = \pi(r+d)^2(h+d)\delta_l$, c'est-à-dire

$$\frac{M}{M_{ea}} = \frac{(1+u)^2(1+ut)}{1-\beta}, \qquad (4)$$

où M_{ea} est la masse des émulsions et de l'amortisseur (le gros de masse flottée moins masse de l'aimant). La minimisation de (4) donnera les caractéristiques et dimensions relatives de l'appareil. Cette formule est indépendante des dimensions

absolues qui, elles, sont données par : masse flottée $= (1 + \beta) M_{ea}$, c'est-à-dire

$$r^3 = \frac{(1+\beta)t}{\pi\,\delta_l} M_{ea}. \qquad (5)$$

La minimisation de (4) donne immédiatement :

1° t petit, c'est-à-dire flotteur allongé. Pour qu'il soit stable vis-à-vis du chavirement, condition indispensable puisqu'il n'est maintenu que par *un* pivot, il faut que le centre de gravité de la masse flottée soit sous le plus petit métacentre. Pour un cylindre de densité uniforme δ_f flottant sur un liquide de densité δ_l, image suffisante des éléments flottants de la disposition de la figure 1, on obtiendrait $t > \sqrt{2\left(\frac{\delta_l}{\delta_f} - 1\right)}$; comme δ_l doit être grand ($\delta_l \sim 13$, *voir* ci-dessous) et que δ_f ne peut être supérieur à la densité d'un aimant ($\delta_f < 7$), on aurait $t \gg 1,3$, ce qui est trop grand. Il est donc avantageux de mettre carrément le centre de gravité sous le centre de poussée, c'est-à-dire de disposer les matériaux lourds *sous* le flotteur, comme par exemple sur la figure 5; t pourra alors être petit. Cependant il n'y a pas intérêt à le faire trop petit, car un flotteur trop allongé pourrait, en s'inclinant, se coincer dans le réservoir et, de plus, le gain sur le poids serait minime. Aussi avons-nous pris $t = 0,5$, ce qui correspond à un flotteur aussi large que haut. On pourrait penser le réaliser de forme hémisphérique, mais cela conduirait à un usinage plus difficile et l'amortissement des pendulements serait trop lent.

2° u petit, ce qui conduit à : prendre le signe

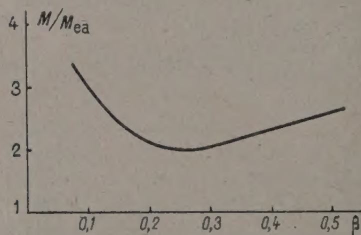


Fig. 3. — Poids total en fonction du poids de l'aimant.

égalité dans la relation (3); faire γ grand, donc choisir un liquide à faible coefficient de viscosité cinématique $\frac{\eta}{\delta_l}$; comme ce liquide doit avoir une faible tension de vapeur (pour ne pas s'évaporer dans la stratosphère) et ne pas risquer de geler, le choix se porte immédiatement sur le mercure ($\delta_l = 13,5$, $\eta_{0°} = 0,016$ C. G. S.); constater quelques évidences : $\mathfrak{M}$ grand (aimant à fort moment spécifique), r petit de par (5) puisque δ_l est grand (flotteur petit; ce qui est encore une raison de disposer les éléments lourds sous lui).

3° Prenant u par la relation (3) avec le signe égalité et le portant dans (4), il faut minimiser vis-à-vis de β. La courbe de la figure 3 donne $\frac{M}{M_{ea}}$ en fonction de β pour notre réalisation particulière décrite au paragraphe 4; dans ce cas il faut prendre β au voisinage de 0,2 — 0,3; un aimant trois fois plus léger (ou plus lourd) conduirait à un poids total double.

b. Amortissement. — L'étude rigoureuse des meilleures conditions d'amortissement conduit à une équation différentielle du 3e ordre et ne sera pas faite. Nous allons voir que le *liquide* amortisseur doit avoir un moment d'inertie I_a (par rapport à l'axe de l'appareil) grand par rapport à celui, I,

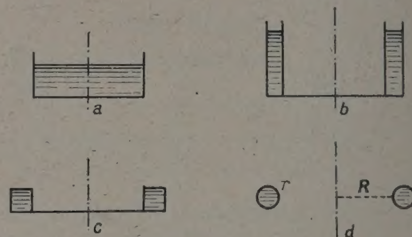


Fig. 4. — Formes d'amortisseur.

du reste du matériel flotté. Donc, puisque nous voulons un appareil de poids minimum, il faut : 1° que le liquide amortisseur soit loin de l'axe (cas *b* ou *c*, *fig.* 4); 2° que I soit petit, en particulier que le *récipient* de l'amortisseur ait une section méridienne ramassée (cas *c*, *fig.* 4); en effet, ce récipient contribue beaucoup à augmenter I puisqu'il se trouve loin de l'axe; il faut donc qu'il soit le plus léger possible, donc qu'il présente le minimum de surface pour un volume donné. Prenons-le de forme torique avec R et r pour rayons moyen et générateur (cas *d*, *fig.* 4).

On pourra vérifier qu'avec les dimensions définitives l'écoulement du liquide est laminaire pour des déviations allant jusqu'à 75°. Supposons alors le liquide lancé en régime de Poiseuille dans le tore, rendu fixe, à l'instant $t = 0$. Si θ' désigne la vitesse angulaire (par rapport à l'axe) des molécules se trouvant sur le cercle moyen, l'application du théorème $f = m\gamma$ à la veine fluide donne

$$\theta' = \theta'_0\, e^{-\frac{8\nu}{r^2}t}$$

où ν est la viscosité cinématique, en supposant que l'écoulement continue à se faire en régime de Poiseuille. Un calcul facile donne le travail des forces de viscosité à l'intérieur du liquide :

$$d\mathfrak{T} = -4\pi^2\eta R^3 \theta'^2\, dt,$$

où η est la viscosité; avec l'aide de la relation précédente, on obtient

$$\mathfrak{T} = \frac{I_a}{8}\theta_0'^2\left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right), \qquad \text{avec} \quad T = \frac{r^2}{16\nu}.$$

En réalité, le régime de Poiseuille ne persiste pas et, afin que pour $t = \infty$, $\mathcal{E}$ soit égal à l'énergie cinétique initiale $I_a \frac{\theta_0'^2}{6}$ (ce qui exprime que le liquide s'arrête complètement), il suffit de multiplier le résultat par $\frac{4}{3}$ pour avoir une approximation suffisante.

Pour empêcher les oscillations de l'appareil de se composer, il faut qu'au bout d'un temps τ inférieur ou équivalent au quart d'une période d'oscillation P_{osc} le travail de viscosité soit égal à l'énergie cinétique d'oscillation à absorber; celle-ci est $\frac{I}{2}\theta_0'^2$, si θ_0' est la vitesse angulaire communiquée à l'appareil par une perturbation; d'où $I_a = \frac{3I}{1 - e^{-\frac{\tau}{T}}}$,

Si l'on veut que I_a ne soit pas trop grand (ce qui conduirait à une masse ou encombrement trop grands), il faut $T \leq \tau$. D'un autre côté, il faut que T ne soit pas trop inférieur au temps d'établissement d'une perturbation, sinon lorsque la perturbation sera établie le liquide aura la même vitesse que l'appareil et aucun travail de viscosité ne se fera pour l'amortir. Comme les plus longs temps d'établissement sont justement $\frac{1}{4}P_{ocs}$, cela donne $T > \frac{1}{4}P_{osc}$; en définitive :

$$\tau \sim T \sim \frac{1}{4}P_{osc}.$$

On est ainsi amené, pour amortir les oscillations, à

$$I_a \sim 4I, \tag{6}$$

$$\frac{r^2}{16\nu} \sim \frac{1}{4}2\pi\sqrt{\frac{I}{\mathfrak{M}\mathcal{H} M_m}}, \tag{7}$$

relations qui déterminent l'amortisseur.

Comme la masse du liquide amortisseur est proportionnelle à Rr^2, la condition de poids minimum requiert de faire R grand plutôt que r pour satisfaire (6); donc dans (7), ν doit être petit, c'est-à-dire que la densité du liquide doit être grande, à viscosité égale. De plus cette densité a intérêt à être grande pour réduire la surface de la paroi du récipient amortisseur, donc I. Le mercure s'impose donc ici encore.

4. **Réalisation de l'appareil.** — *a.* Disposition générale. — Les considérations du paragraphe 3 nous conduisent à mettre émulsions et aimants : 1° sous le flotteur (stabilité); 2° sur l'axe de l'appareil (moment d'inertie faible) (cette condition empêcherait la réalisation d'une suspension sur pivot). Il est alors nécessaire de suspendre le réservoir par un axe fixé au centre de son fond et d'évider le flotteur selon son axe (*fig.* 5); on peut ainsi réaliser le guidage du flotteur par l'axe du réservoir en un point voisin du centre de poussée, ce qui réduit considérablement le couple de frottement au guidage lorsque la masse flottée pendule; le couple de frottement supplémentaire liquide-flotteur introduit par cet évidement est négligeable [$C_f \propto r^2$, form. (1)].

Une certaine marge est introduite pour permettre un libre pendulement de la masse flottée sous l'action des sautes de vent (*voir* § *b*, 7); c'est ainsi que l'axe du réservoir comporte un cardan et que l'amortisseur est placé à son voisinage (et non pas sous le flotteur). La boîte protectrice extérieure peut ainsi prendre une forme cylindrique simple et légère. Une réduction importante du moment d'inertie et de la masse

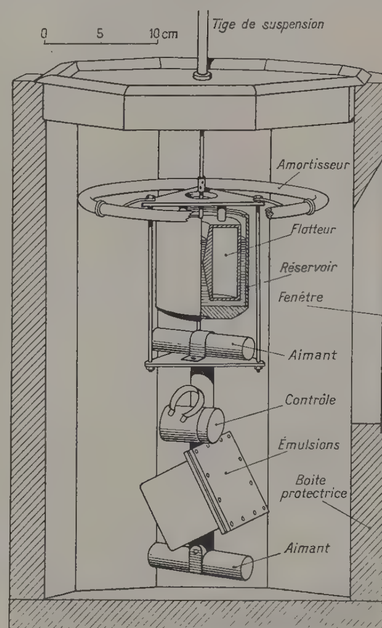


Fig. 5. — Schéma de l'appareil.

est obtenue en utilisant deux petits aimants éloignés l'un de l'autre au lieu d'un plus gros, car ainsi leur champ démagnétisant est plus faible.

Un inconvénient important est que les émulsions se trouvent placées sous du matériau dense (mercure, un aimant), qui, dans des études de la radiation cosmique primaire, introduit un angle mort de une à trois dizaines de degrés autour du zénith; mais ce n'est pas là un inconvénient majeur puisque ces études portent sur des effets différentiels Est-Ouest.

b. Disposition de détails. — 1° *Prescriptions.* — Nous nous sommes imposé un poids total d'environ 5 kg. En avril 1953, nous avons suivi à la lunette (grossissement : 60 ×) deux vols ordinaires (à sept ballons) pour avoir une idée de la vitesse de rotation maximum du paquet emporté par les ballons; la figure 6 donne les périodes les plus courtes observées pour ces vols, qui furent suivis jusqu'à 6 000

et 7 000 m d'altitude; en conséquence, nous nous sommes fixé une période minimum de 1 s.

Comme valeur du champ horizontal terrestre, nous avons pris 0,25 gauss, valeur correspondant à la latitude 35°.

Enfin nous nous sommes fixé que l'appareil reste orienté à moins de $\alpha_e = 5°$ près; une orientation plus précise serait inutile à cause des pendulements de la sonde au bout de son filin (*voir* § 5 *b*).

Les calculs se font de proche en proche dans l'ordre ci-dessous. On part d'un poids d'émulsions donné et l'on voit à quel poids d'appareil il conduit. En quelques essais on trouve la solution.

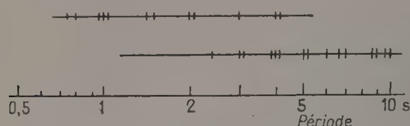


Fig. 6. — Période de rotation de la sonde.

2° *Emulsions photographiques*. — L'appareil peut emmener 200 cm³ d'émulsions pelées contenues dans une boîte cubique étanche de 6 cm de côté intérieur en « Afcodur » de 4 mm.

L'Afcodur qui a les caractéristiques suivantes : densité, 1,3; composition, chlorure de polyvinyle; résistance à la traction, 180 kg/cm², a été utilisé largement car il est léger, inattaquable par le mercure, facilement mis en forme à 100°, soudé à 200° et usiné. La boîte est inclinée à 60° pour que le plan des émulsions passe en dehors du matériau absorbant supérieur. Une boîte plate permettant d'emmener des émulsions de 10 × 15 cm peut lui être substituée, le grand côté étant vertical, tout en ayant mêmes poids et moment d'inertie.

3° *Aimants*. — Il faut réaliser un compromis entre faible champ démagnétisant et faible moment d'inertie; ce qui nous conduit à utiliser de l'acier Ticonal à $BH_{\max}$ de 5.10^6 gauss² fonctionnant à $\frac{B}{H} = 18$, ce qui donne un moment magnétique spécifique $\mathfrak{M} = 104$ C. G. S. e. m. On peut alors calculer γ par la formule (2); en fait nous n'avons pas pu obtenir de mercure ayant la viscosité des tables; le nôtre, bien que livré chimiquement pur, avait une viscosité cinq fois plus grande (malgré cela le mercure est encore le liquide le plus avantageux) : $\eta = 0{,}077$ C. G. S. (vers 18°), d'où $\gamma = 32$. On peut alors faire la minimisation par rapport à β (§ 3 *a*), ce qui donne la courbe de la figure 3, d'où $\beta = 0{,}2\text{-}0{,}3$. Présumant de l'ordre de grandeur de M_{ea}, on est conduit à réaliser les aimants sous la forme de deux barreaux cylindriques de 250 g chacun; le rapport $\frac{\text{longueur}}{\sqrt{\text{section}}}$ est donné par le graphique du coefficient angulaire des droites de fonctionnement fourni par les fabriquants; on obtient en définitive des barreaux de 96 mm de longueur et 356 mm² de section (ces chiffres précis viennent de ce que l'on a utilisé un empilement d'aimants à haut-parleur standards).

Une carcasse légère et de faible moment est facilement réalisée pour fixer les émulsions et les aimants au flotteur; les aimants sont mis en sorte que la direction Est-Ouest soit dans le plan des émulsions.

4° *Flotteur et réservoir*. — La formule (5) donne les dimensions absolues du flotteur et (3) l'épaisseur du manteau liquide; nous avons requis que le flotteur ne soit immergé qu'aux $\frac{3}{4}$ pour nous donner une marge dans l'équilibrage; on trouve $h = 2r = 66$ mm et $d \geq 4{,}5$ mm; pour ne pas être trop limité dans les pendulements nous avons pris $d = 6$ mm; le réservoir est alors déterminé. L'Afcodur est utilisé ici aussi, sauf pour la tige centrale du réservoir qui est en acier de 3 mm.

5° *Amortisseur*. — Les formules (6) et (7) donnent alors les dimensions de l'amortisseur; toujours avec $\eta = 0{,}077$ C. G. S. pour le mercure, (7) donne $r = 3{,}8$ mm, arrondi à 4; puis (6) donne $R = 106$ mm. Le récipient est facilement réalisé en cintrant à chaud du tube d'Afcodur de $\varnothing_{\text{int}} = 8$, $\varnothing_{\text{ext}} = 10$ mm qui, avec ses trois attaches légères, ne pèse que 40 g.

6° *Appareil de contrôle*. — Il est constitué par une petite boîte cylindrique d'aluminium percée d'un trou d'épingle ($\varnothing \sim 0{,}4$ mm) et tapissée, à l'intérieur, de papier photographique; un manomètre à tube métallique obture le trou à basse altitude; le papier (au chlorure d'argent) est revêtu d'une pellicule plastique transparente pour le protéger de O_3 et SH_2 (*voir* ci-dessous), pellicule facilement lavable par l'alcool; un écran gris de coefficient 1,3 réduit l'intensité solaire à une valeur correcte.

La boîte est fixée juste au-dessus des émulsions (*fig.* 5), du côté de l'Est pour un vol du matin; si les émulsions sont restées orientées pendant le vol, le soleil, en s'élevant dans le ciel, laissera une trace régulière sur le papier photographique.

7° *Boîte protectrice*. — L'ensemble de l'appareil est contenu dans une boîte destinée à la protection mécanique et thermique; elle est de forme cylindrique octogonale, en ébonite mousse de 30 mm d'épaisseur; l'ébonite mousse (caoutchouc mousse vulcanisé) est très léger (densité : 0,09), isolant ($\chi = 5{,}5.10^{-5}$ C. G. S. °C) et résistant. Cependant dans le vide il dégage de l'hydrogène sulfuré; c'est pourquoi il faut protéger le papier photographique du contrôle; ce SH_2 sera utile en ce qu'il empêchera l'ozone de pénétrer à l'intérieur et d'oxyder le mercure du réservoir. Un trou d'épingle est pratiqué dans la paroi d'ébonite mousse pour l'équilibrage des pressions.

Une fenêtre en plexiglass de 3 cm de large et

découvrant jusqu'à 60° de hauteur à partir du contrôle est pratiquée sur une face. L'ensemble est accroché au filin des ballons par l'intermédiaire d'une tige de 40 cm de long, solidaire du couvercle, ce pour que la boîte protectrice ne s'incline pas trop sous l'action d'un coup de vent.

Une variation brusque et locale V dans la vitesse du vent applique à la boîte une force $F = \frac{CS\rho V^2}{2}$ (C, coefficient de résistance; ρ, densité de l'air; S, surface latérale), qui s'inclinera momentanément de $\theta \sim \frac{F\frac{H}{2}}{Pl}$ (*fig.* 7) et prendra une accélération qui inclinera la masse flottée de $\alpha = \frac{F}{P}$ (P, poids). Avec nos dimensions, on obtient $\theta \sim \frac{\alpha}{2}$ et pour

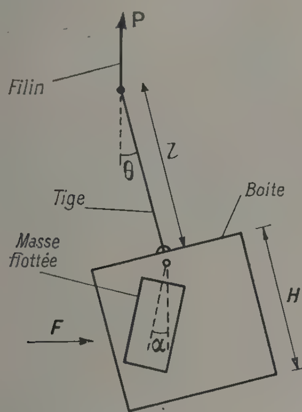


Fig. 7. — Action d'un coup de vent.

une saute de vent de 20 km/h au sol (ou 200 km/h à 30 000 m) on a $\theta + \alpha \sim 13°$, bien inférieur à la marge de pendulement que nous avons prévue (17°).

Dans le tableau I nous donnons les poids des diverses parties.

TABLEAU I.

Poids en grammes

Émulsions photographiques	800	Mercure du réservoir.	1 200
Boîte à émulsions	200	Mercure de l'amortisseur	400
Aimants	500	Boîte protectrice	1 800
Flotteur	100	Divers	100
Réservoir	170	Total	5 270

On voit que $\beta = 0,25$ et est bien au voisinage du minimum de la courbe de la figure 3.

5. Essais de l'appareil. — *a*. ESSAIS EN LABORATOIRE. — Une très grande propreté du réservoir, du flotteur et du mercure est absolument nécessaire, sinon une pellicule de graisse ou d'amalgame flotte sur la surface du mercure libre et introduit des frottements intempestifs; il suffit de faire un nettoyage à l'alcool des parois et un filtrage du mercure.

La figure 8 montre l'efficacité de l'amortisseur. L'appareil est mis en oscillation et les angles maxima

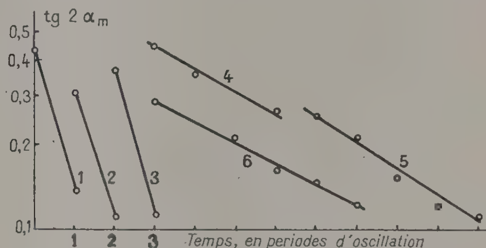


Fig. 8. — Amortissement de l'appareil.

de déviation α_m sont portés en échelle logarithmique en fonction du temps, mesuré en périodes d'oscillation. Les courbes 1, 2, 3 correspondent au fonctionnement normal : la période d'amortissement P_{am} est égale à la période d'oscillation ($P_{osc} = 15$ s; le champ terrestre, là où se trouvait l'appareil, n'était que de 0,098 gauss, le laboratoire étant en ciment armé). La courbe 4 est pour l'appareil privé de son tore amortisseur : P_{am} est passée à 5,5 fois P_{osc} ($P_{osc} = 10$ s); la courbe 5 est pour l'appareil avec tore vidé de mercure : $P_{am} \sim 4,1\, P_{osc}$ ($P_{osc} = 11$ s) et enfin la courbe 6 pour l'appareil avec le mercure du tore remplacé par une tare solide de poids égal : $P_{am} \sim 5,7\, P_{osc}$ ($P_{osc} = 24$ s). Donc, sans amortisseur, la période d'amortissement est d'environ 5 périodes d'oscillation.

La figure 9 montre la déviation d'équilibre α_e en fonction de la vitesse de rotation Ω du réservoir.

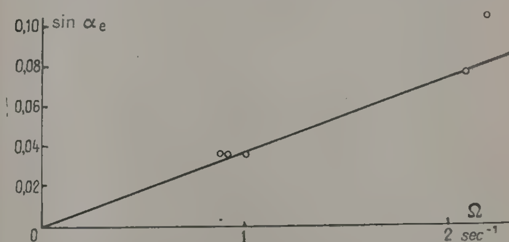


Fig. 9. — Entraînement de l'appareil ($\mathcal{H} = 0,1$ Gauss).

La droite représente la relation théorique (2) (toujours avec $\mathcal{H} = 0,098$ gauss) et les points les mesures faites.

Les figures 8 et 9 montrent que l'appareil se comporte bien comme prévu.

b. ESSAIS EN VOL. — Deux vols ont été faits dans la stratosphère depuis Paris (latitude magnétique 50°, $\mathcal{H} = 0,2$ gauss) le 14 septembre et le

9 octobre derniers; les courbes de vol, reconstituées d'après observation à la lunette, sont données sur la figure 10. Le tableau II donne l'état des vents d'après les radiosondages de la station météorologique voisine (30 km) à 2 h T. U. des mêmes matins.

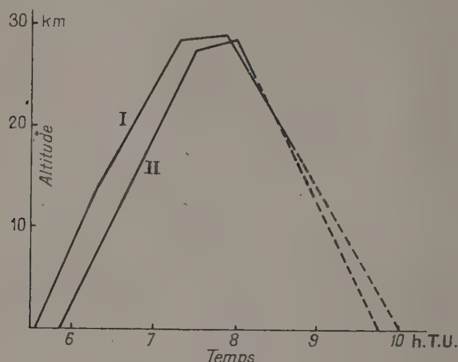


Fig. 10. — Courbes de vol.

TABLEAU II.

Vitesse et direction des vents.

	Altitude (km)	0.	5.	9.	12.	16.
14 sept.	Vitesse (m/s)	3	6	9	23	14
	Secteur	NE	W	W	W	W
9 oct.	Vitesse (m/s)	0	6	8	12	~13
	Secteur	–	NW	NW	NW	NW

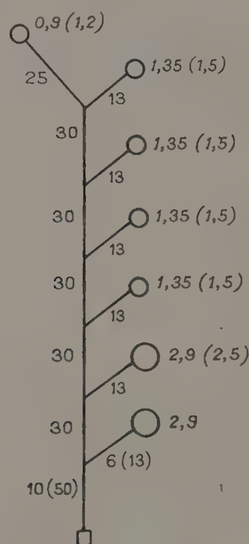
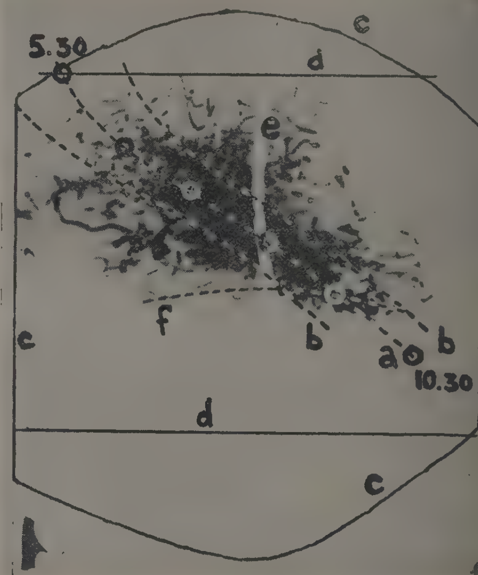


Fig. 11. — Disposition des ballons.

La figure 11 montre la disposition des ballons (Darex J 8-18-800) avec indication des gonflages (en kg) et des longueurs des attaches (en m), les chiffres entre parenthèses se rapportant au 2e vol.

Les départs eurent lieu au lever du soleil pour que son déplacement vertical soit maximum.



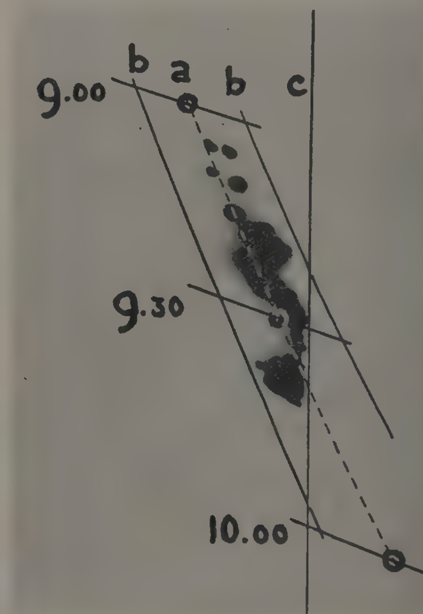


Fig. 12-13. — Enregistrements photographiques des contrôles.

Dans le 1er vol, la boîte cubique n'était remplie d'émulsions qu'au tiers (30 émulsions pelées Ilford G5, 600 μ, 59 × 59 mm), le volume restant étant rempli

par des blocs de plomb et d'aluminium rétablissant le poids et le moment d'inertie que l'on aurait eu si la boîte était pleine d'émulsions. Le trou d'épingle de la boîte de contrôle était dirigé à 35° de hauteur et à 30° au sud de l'Est (géographique).

Dans le 2e vol, aucune émulsion ne fut emmenée : à leur place fut mis un dispositif supplémentaire d'enregistrement du soleil constitué d'un tambour (à axe horizontal) garni de papier photographique, entraîné par un mouvement d'horlogerie (1 tour en 12 h) et défilant derrière un trou d'épingle percé dans le couvercle de la boîte cubique. Du plomb rétablissait poids et moment d'inertie. Le trou était dirigé à 20° de hauteur et à 20° au sud de l'Est. En plus, il y avait deux boîtes de contrôle à la place usuelle, dirigées à 30° de hauteur et, l'une à 10° à l'ouest du Sud, et l'autre à 20° à l'est du Nord.

Les figures 12 et 13 montrent les enregistrements photographiques obtenus pour les deux vols.

Pour le 1er vol (*fig.* 12), la courbe *a* représente la trace qu'aurait laissée le soleil pour une orientation parfaitement constante, avec indication des positions d'heure en heure (l'heure d'atterrissage, observé, est 10 h T. U.), les courbes *b* correspondent à des écarts de ± 10° dans l'orientation; *c* indique la limite impressionnable par le soleil et *d* celle due à la fenêtre de la boîte extérieure lorsqu'il n'y a pas de pendulements; enfin *e* est l'ombre laissée par une bague de fixation et *f* la trace que laisserait le soleil à 9 h 30 T. U. si l'appareil tournait de — 10 à + 40°.

L'examen des traces laissées par le soleil montre que la plupart se trouvent concentrées entre les courbes *b*, donc que l'appareil est resté orienté à moins de 10° près pendant la majeure (≈ 90 pour 100) partie du temps. Le reste des traces indique des écarts s'étendant jusqu'à 20 et 40°, dont la cause peut être imputée à des pendulements excessifs (il est concevable qu'un pendulement, en écartant les aimants du Nord, induise une désorientation) : en effet, d'une part ces traces sont souvent dirigées verticalement (sur la figure 12), alors qu'une désorientation donnerait une trace horizontale (par exemple la courbe *f*), d'autre part elles sont plus importantes au début du vol qu'à la fin (c'est-à-dire en haut de la figure qu'en bas), ce qui s'explique par le fait qu'au départ l'appareil n'était séparé des ballons que par 10 m de filin, alors qu'après les éclatements des deux gros ballons du bas (à 7 h 14 et 7 h 53), 70 m de filin l'en séparaient.

C'est pour confirmer cette influence perturbatrice des pendulements que le 2e vol a été effectué, avec cette fois 50 m de filin au départ entre l'appareil et les ballons, car il est bien évident que l'amplitude des pendulements est inversement proportionnelle à la longueur du filin.

La boîte de contrôle placée au Sud ne comporte pas de trace, ce qui permet de dire qu'il n'y a eu aucune désorientation supérieure à une limite passant de 50° à 6 h à 13° à 9 h et que l'appareil n'est pas retombé plus tard que 9 h 40 environ (il a été découvert au sol à 11 h 15).

La boîte de contrôle Nord a été fortement détériorée à l'atterrissage et comporte du voile; comme la presque totalité du voile peut être prouvée avoir été faite au sol et comme le reste (trois petites traces) peut avoir été fait au sol, il nous paraît sûr, en conjugaison avec l'absence de trace sur la boîte Sud, que la boîte Nord n'a pas été impressionnée, donc que l'appareil n'a jamais dévié de plus d'un angle passant de 40° à 6 h à 70° à 9 h.

D'ailleurs l'enregistrement obtenu par le dispositif placé dans la boîte cubique, donné sur la figure 13, est excellent; a est la trace théorique du soleil, b correspond à des écarts de ± 5° et c marque le bord du papier photographique (légèrement écaillé en bas). L'enregistrement n'a pu commencer qu'après 9 h, le soleil devant être assez haut sur l'horizon pour pouvoir atteindre l'enregistreur à travers la fenêtre de la boîte extérieure. On voit que l'appareil n'est pas retombé avant environ 9 h 35 et que pendant la dernière phase du vol (à partir de 12 000 m) il est resté orienté à 3 ou 4° près, ce qui est très bon, car il est à noter que cette stabilité se rapporte à la fin du vol, donc à un moment où les effets d'un mauvais fonctionnement ont le plus de chances d'être actifs, et que l'altitude de 12 000 m est la plus agitée (*voir* tableau II).

Donc l'appareil, pourvu qu'il soit suspendu avec au moins 50 m de filin, se comporte comme prévu.

L'auteur est heureux de remercier ici M. L. Leprince-Ringuet pour les facilités qu'il lui donna dans la réalisation de cet appareil ainsi que ses camarades du laboratoire pour l'aide qu'ils apportèrent lors des envois de ballons. Ses remerciements vont également à MM. Champollion et Jalu, du Service de Prévision de la Météorologie nationale, qui lui prodiguèrent des données sur l'état de l'atmosphère en altitude.

Manuscrit reçu le 19 décembre 1953.

ÉTUDES SUR LE SPECTRE CONTINU « TECHNIQUE » DES RAYONS X.
I. NORMALISATION DES REPRÉSENTATIONS SPECTRALES

Par H. TELLEZ-PLASENCIA,
Chargé de Recherches au C. N. R. S.,
Laboratoire central des Services chimiques de l'État.

Sommaire. — Toute représentation spectrale d'un rayonnement complexe aboutit à une intégration, d'où l'on tire des valeurs moyennes, des coefficients et des indices. Leur valeur dépend souvent de la représentation choisie, et c'est en vue de ce choix que l'on donne des normes, qui doivent permettre d'établir un lien correct entre l'expérience et le calcul.

Le qualificatif « technique » désigne le spectre de rayons X mesuré en dehors du tube, après les filtrations fixes et instrumentales, par opposition au spectre « physique » tel qu'il se produit dans l'anticathode, mince ou épaisse.

Nous entendons pour normalisation, dans ce cas particulier, l'établissement de règles pour le choix, parmi les nombreuses représentations spectrales possibles, de celle qui permet de définir correctement les données de chaque expérience particulière utilisant un rayonnement complexe.

Le problème de la normalisation des spectres a déjà été étudié par Grossman [1], [2], pour les rayons X, et par Wilkens [3] pour le rayonnement du corps noir. Comme le souligne ce dernier, toute loi spectrale est une loi intégrale, et le choix d'une représentation n'a pour but que son intégration, et le traitement théorique ultérieur de son intégrale totale ou partielle. C'est dans ce but que nous croyons nécessaire de préciser les règles de normalisation que nous avons choisies, et les données numériques que l'on peut en tirer.

1. Spectrométrie. — Le spectre peut être enregistré au moyen de plusieurs techniques :

1° Au moyen d'une émulsion photographique.

2° Au moyen d'une chambre d'ionisation, et dans ce cas :

a. La chambre absorbant la totalité du rayonnement (gaz lourds : hydrocarbures bromurés, gaz rares);

b. Le rayonnement n'étant absorbé que partiellement (air).

3° Au moyen d'un compteur G. M.

Il s'agit, dans chaque cas, d'obtenir la distribution de l'énergie, ou d'une de ses fonctions, dans le spectre.

1° Il est d'usage de déterminer la distribution des intensités I du rayonnement, d'après celle des densités photographiques D; on estime que, pour D faible on peut faire $I = kD$. Nous avons montré [4], [5] que l'on a une représentation plus exacte, et dans des limites plus étendues du spectre en prenant, pour mesure de I (en unités indéterminées) :

$$I = \frac{-\log Q}{F(\lambda)},$$

avec

$$Q = \frac{D_M - D^*}{D_M - \Phi} = 1 - \frac{D}{D_M} \qquad (1)$$

[D^*, densité mesurée; D, densité mesurée corrigée pour le voile de fond Φ; D_M, densité maximum, que l'on mesure sur la raie du rayonnement direct. $F(\lambda)$ est un facteur de sensibilité spectrale dont nous avons donné des formules, *loc. cit.*].

2° *a.* Dans une chambre d'ionisation à absorption totale, l'ionisation i_T est proportionnelle à l'énergie incidente I :

$$i_T = CI \qquad (2)$$

C a les valeurs

$$\left.\begin{aligned} &(a)\quad C = \frac{300}{\varepsilon};\\ &(b)\quad C = \frac{4{,}8025 \cdot 10^{-10}}{\varepsilon};\\ &(c)\quad C = \frac{1}{\varepsilon}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

suivant que l'on mesure i_T en u. e. s. c. g. s. (a, b) ou en charges électroniques (c) et I en ergs (a) ou en électrons-volts (b, c). ε est l'énergie, en volts, de formation d'une paire d'ions dans le gaz de la chambre.

b. Si le rayonnement n'est pas complètement absorbé par le gaz, on fait :

$$i_T = \frac{i}{F(\lambda)}, \qquad (4)$$

i_T étant l'ionisation que produirait l'absorption totale, i l'ionisation mesurée et $F(\lambda)$ un facteur d'ionisation que nous avons analysé ailleurs pour différents gaz [6].

3° Dans le cas d'un compteur, le rapport entre le nombre n_0 de photons isoénergétiques incidents, et celui, N, d'électrons libérés, est donné par les formules (3), (12) d'un autre de nos travaux [7].

Si l'on admet que tout électron libéré peut déclencher un choc, et que le temps écoulé entre l'émission d'un électron primaire et celle d'un électron Auger, ou la réabsorption d'un photon secondaire, est inférieur au temps de résolution du compteur, les formules citées peuvent se réduire à

$$N = n_0(1 - e^{-\mu p X}), \qquad (5)$$

μ étant le coefficient d'absorption linéaire du rayonnement, pour le gaz normal, p sa pression dans le compteur, et X la longueur de celui-ci. Après les corrections statistiques usuelles, le nombre de chocs mesurés nous donnera N, et celui-ci n_0.

2. **Représentation des spectres.** — L'un ou l'autre de ces procédés nous fournit une représentation spectrale dont les abscisses sont des angles de Bragg — d'où l'on passe aux longueurs d'onde — et les ordonnées, soit le nombre des photons, soit leur énergie globale.

On s'en tient en général à cette représentation, et c'est d'elle que l'on tire les données pour le traitement mathématique. Or elle est défectueuse pour deux raisons, dont la première a été développée par Grossman (*loc. cit.*) :

1° L'échelle des λ n'est pas linéaire pour l'énergie : elle est exactement l'échelle inverse de celle-ci (à la constante hc près) : la densité d'énergie n'y est pas uniforme, l'ordonnée maximum ne correspond pas au maximum d'énergie, les valeurs moyennes déterminés par intégration n'ont guère de rapports avec la géométrie du spectre.

2° Les fonctions définissant le comportement du rayonnement complexe ne sont pas linéaires en λ : elles correspondent à des puissances de λ, positives ou négatives, différentes de 1.

Il faut donc transformer les représentations spectrales. Celles que nous considérons comme normales ont pour ordonnées : 1° le nombre de photons de même énergie; 2° leur énergie globale; 3° l'ionisation produite sur un volume donné d'un gaz (1 cm³ d'air normal, ou la masse équivalente, pour les mesures en rœntgens); et pour abscisses : *a*. les longueurs d'ondes; *b*. les énergies des photons, en ce qui est équivalent, leur fréquence; *c*. les coefficients d'absorption pour les filtres ajoutés : pour des cas plus particuliers, des facteurs d'utilisation liés à ces coefficients.

Il est important de souligner que les termes que nous avons employés pour définir les ordonnées 1°, 2°, 3°, bien que d'un usage courant, sont employés d'une façon incorrecte; ils doivent s'appliquer, non pas aux ordonnées y, mais aux trapèzes élémentaires $y(x)\,dx$ qui, eux, ont les dimensions indiquées : ce sont d'ailleurs celles de l'ensemble du spectre. Les ordonnées y auront les dimensions $\frac{yx}{x}$; yx étant celles de 1°, 2° ou 3° et x celles des abscisses. C'est ainsi que sont calculés le tableau I et la figure 1.

Cette remarque correspond à la réalité expérimentale : même une raie monochromatique occupe une petite bande d'abscisses, dont l'amplitude $\Delta\theta$ dépend à la fois du rayonnement et du cristal. Pour passer de l'une à l'autre des neuf représentations normalisées, il faut un changement de coordonnées.

3. **Changement d'ordonnées.** — *Il n'implique pas un changement d'abcisses.* On passe de 2° à 1° en divisant l'ordonnée par l'énergie du photon (qui, dans le cas *b*, se confond avec l'abscisse) : on les multiplie dans le cas inverse.

Pour passer de 2° à 3° on combine les formules (2), (4) en donnant à C sa valeur (3); on multiplie donc les ordonnées de 2° par $CF(\lambda)$. Pour les mesures en rœntgens, la valeur de $F(\lambda)$ est

$$F(\lambda) = \left(\frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma_E}{\rho}\right)\gamma\rho, \qquad (6)$$

$\frac{\rho}{\tau}$ et $\frac{\sigma_E}{\rho}$ sont les coefficients massiques d'absorption photoélectrique et de formation d'électrons de recul de l'air : $\gamma\rho$ est la « masse efficace » qui, pour 1 cm³ d'air normal et pour $\lambda < 1$ Å, a la valeur, pratiquement constante, $\gamma\rho = 1{,}2934.10^{-3}$.

4. **Changement d'abscisses.** — *Il implique nécessairement un changement d'ordonnées.* D'après la règle

$$y(x)\,dx = y(u)\,du, \qquad y(u) = y(x)\frac{dx}{du}. \qquad (7)$$

Un premier changement est le passage des angles de réflexion θ aux longueurs d'onde. Les spectres sont enregistrés généralement sur une échelle de 2θ ou de tg 2θ; plus rarement de θ ou de tg θ. Pour passer à l'échelle des λ on utilise la formule (7), en tenant compte de ce que $\lambda = \frac{2d \sin\theta}{n}$.

Pour passer de *a* à *b* on prend, pour les abscisses

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (8)$$

et pour les ordonnées

$$y(E) = y(\lambda)(hc\,E^{-2}), \qquad (9)$$

avec

$$hc = 12{,}3952 \text{ keV} \times \text{Å}. \qquad (10)$$

Si, au lieu de l'énergie, on prenait pour abscisses la tension, la fréquence ou le nombre d'ondes, on remplacerait, dans les formules (8) et (9), hc par $\frac{hc}{e}$, par c ou par 1, respectivement.

TABLEAU I.

Caractéristiques spectrales

	1 *a*.	1 *b*.	1 *c*.	2 *a*.	2 *b*.	2 *c*.	3 *a*.	3 *b*.	3 *c*.
x_0	0,1801	68,820	0,28385	0,1801	68,820	0,28385	0,1801	68,820	0,28385
y_M	$4,1551.10^{9}$	$2,5286.10^{7}$	$1,2722.10^{9}$	$2,1025.10^{11}$	$1,1132.10^{9}$	$7,0816.10^{9}$	$2,9912.10^{-1}$	$2,4619.10^{-3}$	$7,8080.10^{-}$[illegible]
x_M	0,2582	43,00	0,39934	0,2339	45,00	0,37639	0,2754	29,00	0,44066
Y	$7,6096.10^{8}$	$7,6096.10^{8}$	$7,6096.10^{8}$	$3,2447.10^{10}$	$3,2447.10^{10}$	$3,2447.10^{10}$	0,07073	0,07073	0,07073
X	0,4556	49,32	3,98759	0,4556	49,32	3,98759	0,4556	49,32	3,98759
$\bar{x}$	0,2891	42,863	0,63729	0,2758	44,933	0,58084	0,3275	37,855	0,83370
y_m	$2,8628.10^{9}$	$1,9265.10^{7}$	$7,0627.10^{8}$	$1,4457.10^{11}$	$8,3262.10^{8}$	$3,9644.10^{10}$	$2,1183.10^{-1}$	$1,8830.10^{-3}$	$4,3132.10^{-}$[illegible]
x_m	0,2658	39,50	1,0774	0,2244	38,97	0,8185	0,3339	37,563	1,6398
$n(x)$	1,308	1,231	2,262	1,167	1,209	1,957	1,513	1,139	2,757
y_p	1,714	1,249	3,701	2,030	1,266	4,872	1,365	1,313	2,432
x_p	0,583	0,801	0,270	0,493	0,790	0,205	0,733	0,761	0,411
$p(x)$	0,719	0,677	0,578	0,641	0,665	0,500	0,831	0,626	0,705

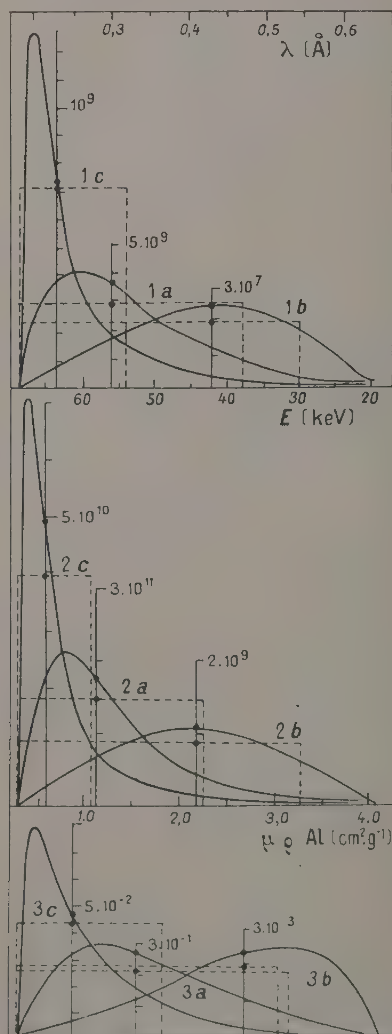


Fig. 1. — Neuf représentations normalisées d'un même spectre, obtenues par changement des coordonnées.

Pour passer à l'abscisse c le calcul de la dérivée devient trop compliqué, à cause des facteurs de diffusion qui y figurent. Il vaut mieux d'utiliser la première des formules (7) avec une table d'équivalences, pour toute l'échelle d'abscisses, des intervalles $\Delta\lambda$, ΔE, $\Delta\mu$, ...

5. **Points caractéristiques des spectres.** — On détermine généralement la limite x_0 du spectre (maximum d'énergie, minimum de λ et de μ), et l'abscisse x_M de l'ordonnée maximum y_M. Grossman (*loc. cit.*) a longuement étudié la position du maximum d'une représentation sur les autres. En réalité ces points n'ont pas une grande signification physique : seule x_M de la représentation, 1, b coïncide assez bien avec l'abscisse moyenne x, qui, comme toutes les valeurs spectrales importantes est une valeur intégrale.

6. **Intégration des spectres.** — Nous désignerons dans tous les cas par Y et par X les intégrales

$$Y = \int_{x_0}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x, \qquad X = \int_{x_0}^{x_{\max}} \mathrm{d}x. \tag{11}$$

($x_{\max}$ = abscisse maximum).

En vertu de la formule (7) toutes les valeurs de Y seront égales, pour une même ordonnée 1°, 2° ou 3°, quelle que soit l'abscisse : elles changeront si l'on varie l'ordonnée.

Dans les spectres 1°, Y_1, nombre total de photons, n'a de signification que pour les processus ne dépendant pas de l'énergie du photon (très rares pour les rayons X) ou pour calculer l'énergie moyenne du photon, $\frac{Y_2}{Y_1}$, ou l'ionisation moyenne $\frac{Y_3}{Y_1}$.

Par contre, Y_2, Y_3, intégrales des spectres d'ordonnées 2° ou 3°, ont un sens précis : énergie totale ou pouvoir ionisant total du rayonnement incident (avant toute absorption ultérieure). Le choix de l'abscisse est indifférent, sauf si l'on cherche à déterminer une valeur moyenne.

7. **Valeurs moyennes**. — Elles sont de deux sortes : les unes définissent le rayonnement complexe par une valeur de l'abscisse, qui correspondrait à un rayonnement monochromatique se comportant, *dans une expérience déterminée*, comme le premier. Les autres servent à établir des *indices* caractérisant indirectement les propriétés du spectre.

1° Le problème des moyennes spectrales a été longuement développé par Schwarzschild [8]. On peut exprimer l'abscisse moyenne x au moyen de deux formules :

$$\bar{x} = \frac{\int_{x_0}^{\infty} y(x)\,x\,\mathrm{d}x}{\int_{x_0}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x}, \qquad \int_{x_0}^{\bar{x}} y(x)\,\mathrm{d}x = \int_{\bar{x}}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x. \quad (12)$$

La première donne la moyenne arithmétique des abscisses, la deuxième l'abscisse du centre de gravité du spectre. Les résultats sont très proches, mais non identiques. C'est la deuxième formule que nous avons utilisée pour le tableau I.

Sur les axes d'abscisses, a, b ou c, les moyennes respectives, $\bar{\lambda}$, $\bar{E}$, $\bar{\mu}$ correspondent à l'ordonnée qui divise le spectre en deux moitiés de même surface. Les deux premières, très employées, ont cependant peu de valeur, car il n'y a guère d'expériences utilisant des fonctions linéaires de λ ou de E.

Dans le cas c, $\bar{\mu}$ définit l'absorbabilité du rayonnement. La moyenne $\overline{f}(\lambda)$, $\overline{f}(E)$, d'une fonction d'utilisation qualifie le rendement du spectre en photographie, ionisation, etc. : elle ne peut en aucun cas être remplacée par $f(\bar{\lambda})$, $f(\bar{E})$. Nous en avons fait un large usage dans nos travaux cités [4], [5].

Dans ces cas on utilise généralement les ordonnées 2°, plus rarement 1°. Une erreur fréquente est d'assimiler les spectres 3° (mesures en rœntgens) à 2° (énergies); on voit (*fig.* 1) que les premiers sont déplacés vers la droite par rapport à ceux-ci : tout acte d'absorption semblera favorisé par la représentation 3°. C'est pourquoi de nombreuses expériences où l'énergie est exprimée en rœntgens sont contestables, manque de la correction pertinente.

2° D'autres valeurs moyennes nous donnent des *indices* : telles sont les fonctions suivantes, proposées par nous :

Ordonnée moyenne, y_m : est la moyenne des ordonnées du spectre

$$y_m = \frac{\int_{x_0}^{\infty} y^2(x)\,\mathrm{d}x}{\int_{x_0}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x}. \quad (13)$$

Amplitude spectrale moyenne, x_m : Pour la définir, il faut donner à chaque trapèze élémentaire un « poids » proportionnel à son ordonnée, c'est-à-dire transformer les trapèzes $y(x)\,\mathrm{d}x$ en d'autres, $y_m\,\mathrm{d}(x_m)$ de hauteur égale à y_m, et de base proportionnelle à leur surface. On obtient ainsi

$$x_m = \frac{\int_{x_0}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x}{y_m} = \frac{\left(\int_{x_0}^{\infty} y(x)\,\mathrm{d}x\right)^2}{\int_{x_0}^{\infty} y^2(x)\,\mathrm{d}x}, \quad (14)$$

x_m exprime l'étendue efficace du spectre sur l'échelle d'abscisses; pour une même représentation, x_m est d'autant plus petit que le spectre est plus homogène. On peut exprimer x_m en octaves, dont le nombre $n(x)$ est :

$$n(x) = \frac{\pm \log(x_0 \pm x_m) \mp \log x_0}{\log 2}. \quad (15)$$

Les signes supérieurs correspondent aux échelles d'abscisses croissantes a, c, les inférieurs à l'échelle décroissante, b.

Il est aisé de vérifier (12), (13) que le rectangle de côtés x_m, y_m a la même surface Y que le spectre qu'il représente, x_m, y_m sont utiles pour définir une représentation déterminée, mais ne sont pas comparables d'une représentation à une autre. On peut les rendre équivalents en prenant (11), X comme unité d'abscisses et Y comme unité de surface (il est facile de mesurer X sur les représentations b, comme le montre la figure). On fera donc

$$x_p = \frac{x_m}{X}, \qquad y_p = \frac{1}{x_p}, \quad (16)$$

quelle que soit l'échelle d'abscisses, $x_p < 1$ exprime sa fraction efficace. x_p est un indice d'*inhomogénéité*. On voit dans la figure que les spectres c sont plus homogènes que les autres : l'absorbabilité se condense dans une zone spectrale plus étroite que l'énergie : x_p est alors plus petit. Le cas limite $x_p = 1$ correspondrait à une distribution *uniforme* des ordonnées sur toute l'échelle d'abscisses : à l'inverse de c, les spectres b sont plus uniformes et moins homogènes.

Tout comme x_m, le nombre d'octaves $n(x)$ qu'il occupe sur l'échelle d'abscisses dépend de l'étendue totale de cette échelle, qui varie d'une représentation à l'autre. On trouve des valeurs comparables en divisant $n(x)$ par $n(X)$; ce dernier est obtenu en remplaçant dans la formule (15) x_m par X. Le quotient $p(x)$ nous donne la fraction, du nombre total d'octaves de l'échelle, qu'occupe la partie utile du spectre, x_m.

Nous avons reproduit dans la figure 1 les neuf représentations normalisées d'un même spectre (tension pulsatoire, 70 kV, 8 mm Al). Elles ont toutes la même surface Y, et les trois échelles d'abscisses (valables pour l'ensemble de la figure) ont la même longueur totale X. Les ordonnées sur lesquelles sont tracées les échelles correspondantes ont pour abscisse la moyenne $\bar{x}$. Les rectangles de traits représentent les valeurs x_m, y_m. Dans le tableau I, les abscisses x et leurs intégrales X ont

pour unité : l'angström pour a, le kiloélectron-volt pour b et le centimètre carré par gramme pour $c\left(\frac{\mu}{\rho}\mathrm{Al}\right)$.

Les intégrales Y ont pour dimensions : 1° nombre de photons; 2° kiloélectronvolts; 3° ionisation de l'air en rœntgens par seconde. Les ordonnées ont ces mêmes dimensions, divisées par celles de l'abscisse correspondante.

$n(x)\, x_p$, y_p, $p(x)$ sont des nombres sans dimensions.

Manuscrit reçu le 11 décembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Grossman G. — *Strahlentherapie*, 1937, **60**, 255.
[2] Grossman G. — *Strahlentherapie*, 1938, **62**, 519.
[3] Wilkens G. — *Ann. Physik*, 1943, **43**, 73.
[4] Tellez-Plasencia H. — *Sc. Ind. Phot.*, 1953, **24**, 1.
[5] Tellez-Plasencia H. — R. P. S. Centenery Conf.
[6] Tellez-Plasencia H. — *Ann. Physique*, 1953, **8**, 169.
[7] Tellez-Plasencia H. — *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 230.
[8] Schwazschild A. M. — *Radiology*, 1931, **16**, 856.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 356.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CENTRES F DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

Par Guy PERNY,
Institut de Physique de Strasbourg.

Sommaire. — Étude expérimentale des halogénures alcalins contenant des centres F. Recherches portant sur des cristaux de Na Cl synthétique pur ayant pour but de mettre en évidence les phénomènes qui résultent de « l'effet de fatigue » provoqué dans les cristaux irradiés plusieurs fois de suite aux rayons X. On signale un « effet halo » : lors de l'irradiation d'un cristal contenant des centres F il apparaît sur le contour de la plage insolée une zone relativement large, de plus grande absorption. On propose, pour l'explication de ce phénomène, que les électrons libérés lors de la photodestruction des centres F, reforment de nouveaux centres, après avoir parcouru une certaine distance dans le réseau. Le halo est accompagné d'une faible luminescence. On signale également l'apparition de bandes d'absorption nouvelles, stables à la température ordinaire.

Introduction. — Les propriétés optiques des centres F produits dans des cristaux d'halogénures alcalins par irradiation de ces derniers avec des rayons X, ont été étudiées par de nombreux chercheurs, principalement par W. Pohl [1], F. Seitz [2] et Smekal [3]. Les méthodes d'investigation sont peu variables d'un auteur à l'autre. Ils utilisent surtout, pour l'étude des courbes d'absorption, des spectrophotomètres à enregistrement automatique. Les centres F sont le plus souvent produits par des rayons X de 50 kV.

Nous avons étudié des cristaux d'halogénures alcalins synthétiques en utilisant un montage spectrophotométrique constitué par un monochromateur simple et une cellule à multiplicateur d'électrons du type Maurer pour l'étude du spectre visible. Nos courbes d'absorption sont tracées point par point. Les erreurs sur les longueurs d'onde sont de l'ordre de $\Delta\lambda = \pm 20$ Å. Les erreurs sur les densités optiques sont surtout dues à la difficulté d'obtenir des valeurs de I_0 reproductibles. Cette quantité varie légèrement d'une lame de comparaison à l'autre et dépend de la perfection du polissage. L'imprécision sur les maxima des bandes d'absorption ne dépasse pas

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \pm 0{,}05 \qquad \left(\chi = \log\frac{I_0}{I}\right).$$

L'étalonnage du monochromateur a été fréquemment contrôlé. Pour la production des centres F, nous avons utilisé un générateur de rayons X médical qui donne des rayons moyens [1]. Nos durées d'insolation ont été plus longues que celles des autres chercheurs, et nous avons utilisé des cristaux plus épais, afin d'obtenir de plus grandes absorptions dans la bande F.

Au cours de notre étude nous avons obtenu des résultats nouveaux que nous nous proposons de décrire dans ce Mémoire.

Phénomènes observés. — Nous avons étudié

(1) Les insolations aux rayons X ont été faites au Centre de Radiologie de l'hôpital de Strasbourg. Je tiens à présenter mes vifs remerciements à M. le Professeur Gros qui a bien voulu mettre à ma disposition les installations de son laboratoire.

des cristaux de Na Cl synthétiques, préparés aux laboratoires O.N.E.R.A., colorés par rayons X, et dont la bande F a été pâlie au moyen de lumière naturelle émise par une lampe SP 500 et filtrée



Fig. 1. — Halo d'une plage insolée rectangulaire.

par un écran Wratten 49 A. La bande de transmission de cet écran correspond à peu près à la bande d'absorption des centres F. Toutes nos mesures ont été effectuées à la température ambiante.

1° On observe, après destruction des centres F avec une longueur d'onde contenue dans la bande F, un halo de plus grande absorption limitant la plage pâlie et ceci quelle que soit la forme géométrique de cette dernière (*fig.* 1).

2° On a signalé que des cristaux irradiés avec des rayons X et pâlis à plusieurs reprises présentaient des propriétés différentes de celles des cristaux frais. On a donné le nom d' « effet de fatigue » à ce changement de propriétés [4]. Nous avons observé des bandes d'absorption dont l'apparition est consécutive à un tel effet. Ces bandes n'existent pas dans des cristaux non fatigués. Nous avons observé par ailleurs que la bande M de Molnar [5] n'apparaissait que dans des cristaux présentant un effet de fatigue; cette bande est peut-être accompagnée de deux bandes très faibles à $\lambda = 6400$ Å et $\lambda = 8050$ Å (*fig.* 2). De plus une bande située du côté des courtes longueurs d'onde de la bande F à $\lambda = 2300$ Å, a été observée (*fig.* 3) ([2]). Cette dernière avait été mentionnée sous réserves par Duerig [6] à 5° K. Nous signalons également l'existence de trois bandes faibles dans l'infrarouge situées à $\lambda = 6\ \mu$, $\lambda = 6{,}25\ \mu$ et $\lambda = 8{,}04\ \mu$ (*fig.* 4) ([3]).

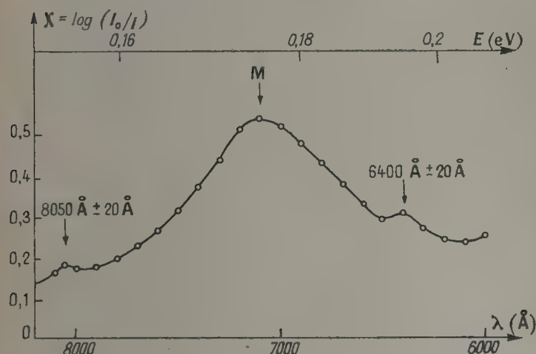


Fig. 2. — Na Cl à 20° C. Échantillon A. Absorption dans le visible.

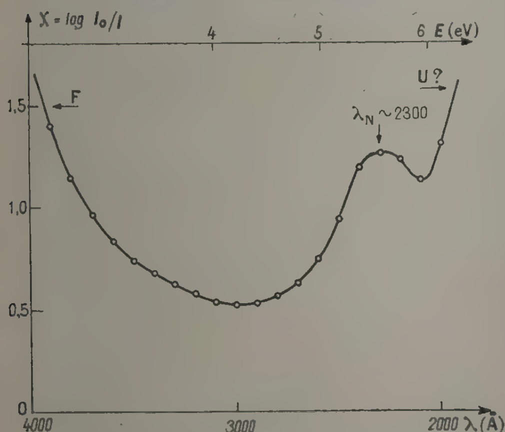


Fig. 3. — Na Cl à 20° C. Échantillon A. Absorption dans l'ultraviolet.

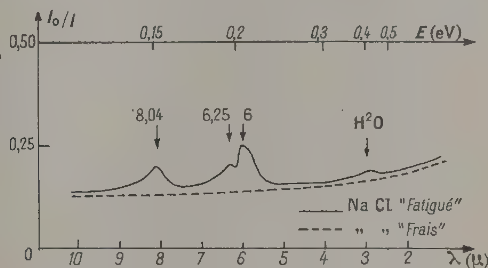


Fig. 4. — Na Cl à 20° C. Échantillon A. Absorption dans l'infrarouge.

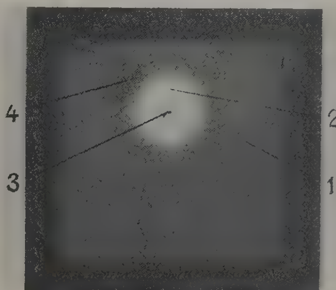


Fig 5. — Luminescence de Na Cl. Halo circulaire. Échantillon à 4/10e de millimètre de la plaque. Pose : 24 h.

1. Carré gris : luminescence de l'ensemble du cristal; 2. Halo blanc : luminescence plus intense du halo; 3. Centre gris : faible luminescence de la plage insolée; 4. Cercle noir : absence de luminescence d'une plage décolorée 3 h plus tôt.

([2]) Nous remercions M. le Professeur Kirrmann qui a bien voulu mettre à notre disposition un spectrographe automatique pour l'ultraviolet type Unicam.

([3]) Nous remercions M. le Professeur Sadron qui a bien voulu mettre à notre disposition un spectrographe enregistreur pour l'infrarouge type Perkin-Elmer, ainsi que

3° Nous avons observé que des cristaux très purs irradiés avec de la lumière absorbée par les centres F présentent une faible luminescence. Cette émission est située dans le domaine spectral visible; elle est décelable à l'œil nu après une accommodation de 20 mn environ à l'obscurité. Nous reproduisons ci-contre l'enregistrement de cette luminescence sur une plaque photographique ultra-rapide (200° ASA), le cristal n'étant pas en contact avec la plaque. Cette luminescence est trop faible pour se prêter à une étude photométrique du spectre d'émission. Ce phénomène s'étend à tout le cristal, mais il est très fortement accentué dans le halo (*fig.* 5). Sa durée de vie est de quelques heures, sauf pour la plage insolée, dont la luminescence semble être de courte durée.

Étude du halo. — Le halo est obtenu avec le maximum d'efficacité (rapidité de formation, accroissement du coefficient d'absorption) par photopâlissement avec de la lumière comprise dans la bande F (filtre Wratten 49 A). Des excitations en lumière jaune seule (filtre Wratten W 16, correspondant aux bandes R_1 et R_2), ou rouge seule (filtre Wratten W 25, correspondant à la bande M), n'ont pas provoqué de halo observable. L'état de polarisation de la lumière excitatrice ne semble pas avoir d'importance pour la formation du halo. Le spectre d'absorption du cristal, mesuré dans le halo même, n'a pas montré d'autres bandes que celles du cristal coloré primitif : la bande F y est simplement accentuée (augmentation du nombre des centres F). Il n'a pas été possible de photométrer le halo sur l'échantillon même, car l'influence du faisceau de lumière sur les bandes F et autres pendant la durée des mesures est trop importante pour pouvoir être négligée. Pour éviter cet inconvénient, nous avons photographié le halo. La courbe de la figure 6 représente la courbe de densité optique du cliché. La durée de vie du halo est supérieure à un mois. Nous avons essayé de produire ce halo un mois après l'insolation aux rayons X; toutes autres choses égales, nous avons obtenu un halo beaucoup plus faible que dans des irradiations faites immédiatement après le traitement aux rayons X.

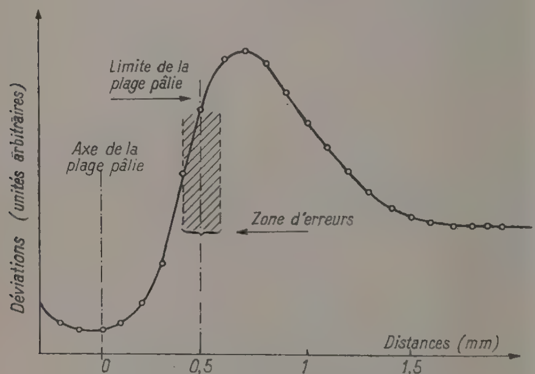


Fig. 6. — Courbe de densité optique de la photographie du halo.

M. Heintz, Chargé de Recherches au C. N. R. S., qui a fait l'enregistrement du spectre de la figure 4.

Interprétation. — Les différentes observations sur le halo décrites ci-dessus nous permettent de conclure que la formation de celui-ci est due à la diffusion d'électrons libérés dans la plage irradiée lors de la photodestruction des centres F. Ces électrons diffusent dans toutes les directions en formant de nouveaux centres F (et peut-être F′). Ceux de ces centres qui se sont reformés dans la plage irradiée, sont à leur tour détruits, par contre les centres produits dans les plages non irradiées persistent et forment un halo. Les centres F du halo diffusent à leur tour dans la plage pâlie et vers le reste du cristal.

Il est probable que l'étude du halo permettra d'obtenir des données sur la distance moyenne qui sépare le point du cristal dans lequel un électron a été libéré par photodestruction et le point où cet électron produit un nouveau centre F (ou F′), après avoir été capté, soit par une lacune, soit par un centre coloré. L'étude mathématique de ce phénomène sera publiée prochainement.

Ces phénomènes ne semblent pas avoir été observés jusqu'à présent. Des études relatives à la luminescence de la bande F de Na Cl pur et à la formation de bandes nouvelles sont en cours et feront l'objet de publications détaillées.

Ces recherches ont été effectuées à l'Institut de Physique de l'Université de Strasbourg sous la direction de M. S. Nikitine, Maître de Recherches au C. N. R. S. Je remercie M. S. Nikitine pour les conseils et encouragements qu'il m'a donnés et pour la discussion des résultats obtenus.

Manuscrit reçu le 22 janvier 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Pohl W. — *Physik. Z.*, 1938, **39**, 36.
[2] Seitz F. — *Rev. Mod. Physics*, 1946, **18**, 384.
[3] Smekal A. — *Handb. Physik*, 1933, **24**, n° 2, 842.
[4] Nikitine S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, 758.
[5] Molnar J. P. — *Thèse*, M. I. T., 1940.
[6] Duerig W. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1043.

MESURE DES RÉACTIVITÉS DANS UNE PILE [1]

Par JACQUES BERNOT et VICTOR RAIEVSKI,

Service de la Pile de Saclay,
Commissariat à l'Énergie atomique.

Sommaire. — Nous reprenons ici de façon plus didactique, l'exposé d'une méthode de comparaison des effets de divers paramètres sur la réactivité d'une pile. Cette méthode de comptage, appliquée à une pile essentiellement sous-critique, nécessite la détermination absolue de l'un des effets au moins. Nous avons procédé à cet étalonnage, à la fois par le calcul et par l'expérience, pour la variation du niveau d'eau. Les résultats sont en bon accord relatif, mais montrent un désaccord important quant aux valeurs absolues.

Introduction. — La méthode sous-critique a déjà été exposée [1], [1']. Nous allons en reprendre ici l'exposé de façon plus didactique, à la lumière de nouveaux résultats.

Cette méthode *de comptage* présente sur les divergences les avantages suivants :

— les mesures sont rapides. En particulier, dans le cas d'une pile à eau lourde, celle-ci n'étant pas activée, elles peuvent être effectuées à intervalles rapprochés, déterminés par le temps de stabilisation;

— les mesures sont précises et reproductibles, car on effectue des comptages sur une pile stable. Ceci est très intéressant pour les faibles variations de réactivité, difficilement mesurables par la méthode cinétique;

— on peut mesurer les grandes variations de réactivité sans danger, car la pile, sous-critique, est toujours contrôlée.

Par contre, cette méthode ne permet que la comparaison des effets entre eux *et nécessite la détermination en valeur absolue de l'un d'eux au moins*. Nous avons choisi comme étalon la valeur de l'effet d'une variation de 1 mm du niveau d'eau à partir d'un niveau critique donné. Cette détermination a été faite à la fois par le calcul et par des expériences de divergences (méthode cinétique).

1. Principe de la méthode sous-critique. — On sait que dans une pile *convergente* ($k < 1$) la densité neutronique en tout point est inversement proportionnelle à la réactivité :

$$n = \frac{n_0}{1 - k} = -\frac{n_0}{\rho}.$$

Le taux de comptage d'un compteur à neutrons placé en un point *fixe* de la pile est donc lui aussi inversement proportionnel à la réactivité :

$$C = \frac{A}{1 - k}, \qquad (1)$$

à condition que le facteur A, proportionnel au rapport $\frac{n_d}{n}$ de la densité à l'endroit du détecteur à la densité moyenne dans toute la pile, reste constant quand on fait varier k.

S'il en est ainsi, on a pour chaque k_i réalisé

$$C_i(1 - k_i) = C_0(1 - k_0)$$

ou

$$C_i \rho_i = C_0 \rho_0, \qquad (2)$$

ce qui permet de comparer entre eux les effets ρ_i sur le facteur de multiplication de divers paramètres, et de les exprimer tous en fonction d'un seul. ρ_0, pris comme référence.

2. Paramètre de référence. — Le paramètre de référence le plus adéquat serait, dans le cas de la pile de Saclay, l'effet d'une quantité connue d'azote dans le circuit de refroidissement. Cet effet est proportionnel à la pression. Mais nous n'avons pas la possibilité de la mesurer avec assez de précision d'une part, et d'autre part le domaine de variation de l'effet est restreint.

Nous avons préféré adopter comme paramètre de référence la réactivité $\rho_{h_c}(\Delta h)$ due à une variation Δh du niveau d'eau lourde à partir d'un niveau critique h_c déterminé. Cette réactivité n'est pas rigoureusement proportionnelle à Δh. Le calcul (*voir* Appendice) vérifié par l'expérience en ce qui concerne les valeurs relatives, donne

$$\rho_{h_c}(\Delta h) = \alpha(h_c)\frac{H^2 - H_c^2}{H^2}, \qquad (3)$$

où $\alpha(h_c) = \dfrac{M^2 B_{ac}^2}{1 + \frac{1}{2}M^2 B_c^2}$ s'exprime en fonction de

[1] Ce travail a fait l'objet d'une Communication au Congrès *Heavy Water Reactor Conference* qui s'est tenu à Oslo du 11 au 14 août 1953.

la longueur de migration M, du « laplacien » de la pile B_c^2 et du « laplacien axial » $B_{ac}^2 = \left(\frac{\pi}{H_c}\right)^2$. H est la hauteur de la pile nue équivalente, égale à $h + 35$ cm dans le cas de la pile de Saclay (h, hauteur vraie du milieu multiplicateur). Le tableau suivant donne quelques valeurs de $\alpha(h_c)$:

h_c(cm)...	180	187	190	215
$\alpha(h_c)$.....	4820.10^{-5}	4520.10^{-5}	4400.10^{-5}	3580.10^{-5}

Cette loi permet ainsi de ramener des mesures faites à différents niveaux à l'effet d'une variation Δh à partir d'un niveau critique donné.

3. **Condition d'application de la méthode sous-critique. Exemples.** — Répétons que, pour appliquer la méthode sous-critique, il faut que le facteur $\frac{n_d}{n}$ dans (1) reste constant.

A. Cas ou A reste constant. — *a. Variation du niveau d'eau lourde.* — Pour des variations limitées

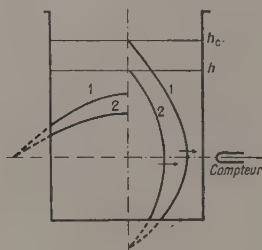


Fig. 1. — Densité neutronique.

du niveau autour du niveau critique, la répartition neutronique dans la pile reste très proche de la répartition fondamentale et la position du maximum varie peu en hauteur (*fig.* 1). On peut alors considérer $\frac{n_d}{n}$ comme constant, à condition de prendre soin de placer le compteur dans le plan moyen du maximum de densité.

Lorsque h varie au-dessous du niveau critique h, on doit avoir d'après (1) et (3)

$$\frac{H^2}{C(h)} = \frac{\alpha(h_c)}{A}(H^2 - H_c^2). \qquad (4)$$

La représentation graphique $\frac{H^2}{C}$ en fonction de H^2 (*fig.* 2) donne bien expérimentalement une droite (²) pour divers h_c et pour $h_c - 20$ cm $\leq h < h_c$, ce qui implique A constant et permet en outre de déterminer h_c.

(²) Ces droites seront appelées dans la suite de cet article droites $\frac{H^2}{C}$.

b. Autres perturbations : Introduction de faibles absorbeurs localisés. — L'introduction dans la pile d'un petit morceau de cadmium, par exemple, a pour effet d'une part de faire décroître la densité

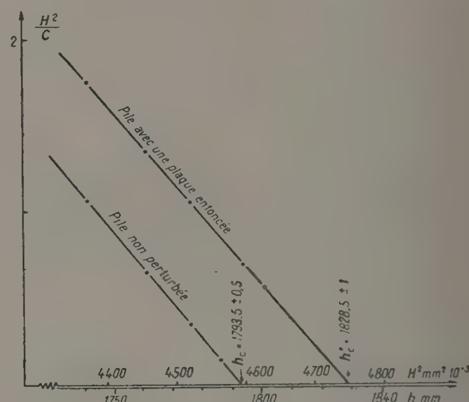


Fig. 2. — Droites expérimentales $\frac{H^2}{C}$.

neutronique de façon homogène dans son ensemble, d'autre part de la déformer au voisinage de l'absorbeur. Si le volume perturbé est faible devant le volume total de la pile et si l'on prend soin de placer le compteur en dehors de la zone perturbée, alors $\frac{n_d}{n}$ n'est pratiquement pas modifié, *ainsi donc que A.*

Nous avons mesuré à l'aide d'un détecteur continu [2] la dépression due à un petit cylindre de cadmium de diamètre 25 mm et hauteur 60 mm. L'expérience montre que la dépression est très locale (*fig.* 3). Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'étude du signal local et du signal d'ensemble dans les méthodes d'oscillations [3], [4], [5].

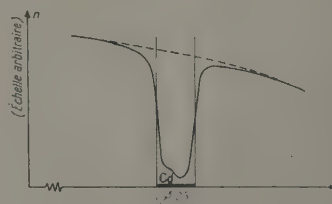


Fig. 3. — Dépression due à un absorbeur localisé.

Plaques de réglage. — Les plaques de réglage représentent une absorption beaucoup plus importante déjà, mais nous avons là encore, vérifié expérimentalement de deux façons différentes que la perturbation qu'elles apportent est faible :

— une mesure directe de la dépression [6] à l'aide d'un détecteur continu [2] a été faite qui

montre, d'une part que la déformation ne s'étend pas à plus de 30 cm de la plaque, d'autre part que la variation relative de $\overline{n}$ est inférieure à 250.10^{-5};

— le rapport des taux de comptage de deux détecteurs placés à des distances différentes d'une plaque enfoncée reste constant, ce qui montre encore que la déformation est locale.

Pression d'azote. — On peut considérer la répartition de l'azote de refroidissement dans la pile comme homogène, ce qui a pour conséquence de faire varier k_∞, donc de conserver la forme de la répartition spatiale dans son ensemble.

Pour mesurer l'effet sur la réactivité d'une de ces perturbations, on opère par comparaison avec l'effet d'une variation connue du niveau, à l'aide de (2). La pile étant critique, dans une première expérience on introduit l'absorbeur à mesurer, ce qui donne un taux de comptage C_1 correspondant à un effet Δk. On retire l'absorbeur et l'on baisse le niveau d'une quantité Δh : on obtient ainsi le taux de comptage C_2 correspondant à $\rho_{h_c}(-\Delta h)$ donné par (3). On a

$$\Delta k = \frac{C_2}{C_1}\rho_{h_c}(-\Delta h) = \frac{C_2}{C_1}\alpha(h_c)\frac{\overline{H_c-\Delta h}^2 - H_c^2}{\overline{H_c-\Delta h}^2}.$$

On peut en particulier exprimer Δk en millimètres d'eau équivalents à partir de h_c en cherchant le Δh pour lequel $C_2 = C_1$.

On peut aussi déterminer cet effet Δk en cherchant le nouveau niveau critique H_c' de la pile perturbée $\left(\text{droite } \frac{H^2}{C}\right)$. Ceci revient à chercher la quantité d'eau $\Delta h = H_c' - H_c$ dont l'effet compense exactement celui Δk de la perturbation. La valeur numérique

$$\Delta k = -\rho_{h_c}(H_c' - H_c) = -\alpha(h_c)\frac{H_c'^2 - H_c^2}{H_c'^2}$$

déduite par ce procédé est en parfait accord avec celle précédemment déterminée, ce qui montre que l'effet de la quantité d'eau Δh ainsi ajoutée à la pile perturbée est le même que pour la pile non perturbée. *Les effets des diverses perturbations énumérées sont pratiquement indépendants et s'ajoutent algébriquement.* Il faut bien voir que ceci n'est valable que pour le niveau d'eau et une autre perturbation ou deux autres perturbations locales et géométriquement éloignées. Ceci est approximativement vérifié d'autre part par la mesure des pentes des droites expérimentales $\frac{H^2}{C}$ qui sont proportionnelles à $\alpha(h_c)$, les divers h_c étant réalisés à l'aide des perturbations citées.

Remarquons que ce résultat constitue une confirmation de l'hypothèse toujours faite implicitement dans la mesure d'un effet par la méthode cinétique. En effet, dans cette méthode, ayant réalisé le niveau critique h_c' pour la pile perturbée, on retire l'élément perturbateur, et l'on dit que son effet était l'opposé de celui que l'on déduit de la mesure du temps de montée de la pile ainsi divergente. *Or cet effet mesuré correspond à l'addition de la quantité d'eau $\Delta h = h_c' - h_c$ à la pile critique non perturbée.*

B. Cas où A peut varier. — C'est le cas par exemple des barres de sécurité dont l'enfoncement dans la pile perturbe fortement la répartition de la densité neutronique, et ne permet plus de considérer A comme constant.

On mesure l'effet d'une forte perturbation en le comparant à celui dû à l'addition d'une seconde perturbation, connue et faible, pour ne pas affecter de nouveau A. L'effet résultant est la somme des effets de chacune des perturbations.

Par exemple, on se place au niveau critique h_c et l'on enfonce une barre de sécurité. On réalise ainsi une réactivité Δk_B à laquelle correspond le taux de comptage $C_B = -\frac{A'}{\Delta k_B}$, où A' peut être différent de A. On modifie alors le niveau d'eau et l'on se place à un niveau $h' \neq h_c$. On réalise ainsi une nouvelle réactivité qui, par hypothèse, est

$$\Delta k_B + \rho_{h_c}(h' - h_c) = \Delta k_B + \alpha(h_c)\frac{H'^2 - H_c^2}{H'^2}$$

à laquelle correspond le taux de comptage

$$C_{B+\Delta h} = -\frac{A'}{\Delta k_B + \rho_{h_c}(h' - h_c)}.$$

On obtient alors

$$\Delta k_B = \frac{C_{B+\Delta h}}{C_B - C_{B+\Delta h}}\rho_{h_c}(h' - h_c).$$

L'expérience conduite pour différents h' (ce qui revient à tracer la droite $\frac{H^2}{C}$ pour la pile avec barre enfoncée) donne des résultats cohérents :

$$\Delta k_B = -1250.10^{-5}.$$

On voit bien sur ce cas particulier que si l'on se place au nouveau niveau critique h_c', $C_{B+\Delta h}$ devenant infini, on a

$$\Delta k_B \to -\rho_{h_c}(h_c' - h_c).$$

Si l'on applique directement le procédé du paragraphe A sans tenir compte des variations possibles de A, on obtient $\Delta k_B = -1200.10^{-5}$. Ce résultat en très bon accord avec le précédent montre que même dans le cas d'une barre de sécurité, le coefficient A varie peu.

Ajoutons qu'un calcul direct de l'effet d'une barre, à l'aide d'une théorie correcte à deux groupes [7] donne la valeur -1180.10^{-5} en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues par comparaison à l'effet calculé d'une variation du niveau d'eau lourde.

Conclusion. — On obtient les résultats suivants :

— *dans pratiquement tous les cas, on peut considérer A comme constant*;

— l'introduction d'un absorbeur, même localisé, peut être traduite par une variation de k_∞.

4. Détermination de l'étalon absolu de réactivité. — Nous avons exposé au paragraphe 2 les raisons du choix opéré. L'étalon choisi est la valeur de l'effet sur la réactivité dû à une variation de 1 mm d'eau autour d'un niveau critique donné.

A. Théorie. — *Voir* Appendice.

B. Expériences. Divergences. — Pour mesurer expérimentalement $\frac{\partial\rho}{\delta h}$, nous avons fait appel à la méthode classique des divergences, utilisant la formule de Nordheim pour une pile à eau lourde. Nous avons adopté pour les périodes et pourcentages des diverses espèces de neutrons, les valeurs de Hughes [8] en ce qui concerne les neutrons retardés, les valeurs de Johns et Sargent [9] pour les photoneutrons.

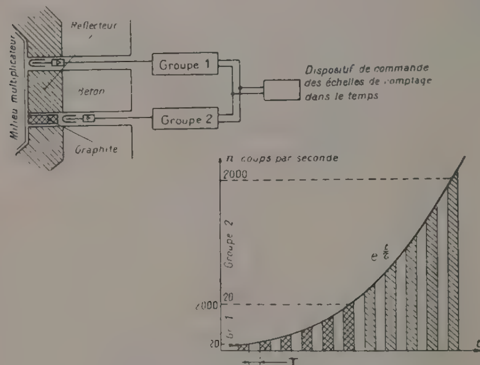


Fig. 4. — Divergences.

Remarquons ici que la formule de Nordheim généralement admise ne tient aucun compte du recyclage des neutrons rapides immédiats émis au cours des fissions rapides. Ce phénomène qui ne concerne pas les neutrons rapides retardés, d'énergie inférieure au seuil de fission rapide, amène à prendre pour β_i, non la valeur expérimentale β_i^0, mais une valeur $\beta_i = \beta_i^0\,[1 + f(\varepsilon)]$, où $f(\varepsilon)$ est fonction du facteur de multiplication rapide, et vaut dans le cas de la pile de Saclay 0,023.

a. Méthode de mesure et appareillage. — Pour mesurer la période de l'exponentielle divergente, nous avons utilisé le fait que l'intégrale d'une exponentielle est une exponentielle de même période; ce qui nous a amenés à effectuer des comptages de T secondes séparés par T secondes. Nous avons disposé de deux groupes de comptage identiques (avec compteurs proportionnels à BF_3), disposés de façon à ce que leurs taux de comptage soient dans le rapport 100 approximativement (*fig.* 4). Ceci de manière à pouvoir suivre la divergence sur quatre décades environ, nous assurant de l'extinction des régimes transitoires et nous libérant ainsi au maximum des fluctuations statistiques, compte tenu de la correction de temps mort des compteurs (mesurée égale à 20 μs). Nous avons pris soin en outre de réaliser le changement de k aussi rapidement que possible à l'aide d'une barre de sécurité auxiliaire.

La méthode utilisée permet d'escompter sur les périodes une erreur relative de l'ordre de 2 à 3 pour 100 au maximum. L'erreur la plus importante provient des lectures du niveau d'eau lourde qui ne peuvent se faire à mieux d'un quart ou d'un demi-millimètre à cause des effets de capillarité.

Nous avons ainsi déterminé $\rho_{h_c}^{\text{Nordheim}}(\Delta h)$ pour différentes valeurs de Δh entre 0 et 50 mm à quatre niveaux critiques différents.

b. Résultats. — Pour chaque niveau critique, on porte sur un graphique $\rho_{h_c}^{\text{Nordheim}}(\Delta h)$ en fonction de Δh, ou plus exactement en fonction de la quantité $\frac{H_c}{2}\,\frac{H^2 - H_c^2}{H^2}$ proportionnelle à $\rho_{h_c}^{\text{Calculé}}(\Delta h)$ et au second ordre près égale à Δh, étant donné les faibles valeurs de Δh considérées. Les points se placent aux erreurs expérimentales près sur une droite, ce qui vérifie la proportionnalité de ρ^{Nordheim} à $\frac{H^2 - H_c^2}{H^2}$, droite dont la pente donne $\frac{\partial k}{\delta h}$ au niveau critique h_c;

On constate directement sur les résultats expérimentaux que, pour avoir la même période $\mathcal{T}$, donc la même réactivité ρ, il faut prendre des Δh croissants lorsque h_c augmente. Ce résultat, indépendant de la formule de Nordheim, est en accord qualitatif avec la théorie.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

h_c(mm).	$\left(\frac{\partial k}{\delta h}\right)_{\text{exp}}$ (Nordheim).	$\left(\frac{\partial k}{\delta h}\right)_{\text{cal.}}$	Rapport.
1 800...	$6,6.10^{-5}$/mm (5 pour cent)	$4,5.10^{-5}$/mm	1,47
1 870...	5,8 » (5) »	4,1 »	1,42
1 899...	5,7 » (5) »	3,9 »	1,46
2 149...	4,2 » (6) »	2,85 »	1,47

On obtient donc une bonne concordance relative entre ces trois séries de valeurs, mais un désaccord flagrant entre les valeurs absolues.

Nous avons ainsi été amenés à étudier de façon critique la formule de Nordheim, en particulier sa valeur en tant qu'étalon absolu de mesure des réactivités.

5. Régimes transitoires. — Nous avons voulu vérifier en particulier si la période et l'amplitude

de l'exponentielle divergente données par la formule de Nordheim concordaient avec l'expérience.

1° *Principe*. — Lorsqu'on donne à une pile un brusque gain de réactivité ρ à l'instant zéro, le flux croît au cours du temps comme

$$Y = \frac{\Phi}{\Phi_0} = A_0\, e^{\frac{t}{\mathcal{T}}} + \sum_i A_i e^{-\lambda_i t}$$

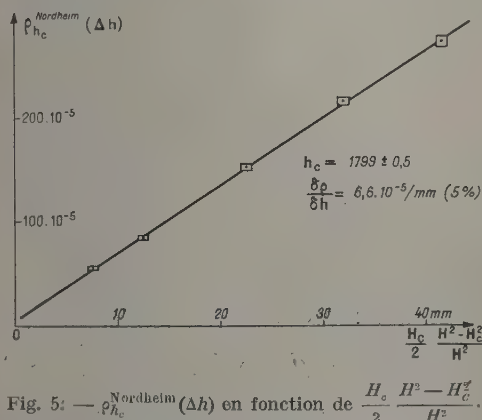


Fig. 5. — $\rho_{h_c}^{\text{Nordheim}}(\Delta h)$ en fonction de $\frac{H_c}{2}\,\frac{H^2 - H_c^2}{H^2}$.

ou encore

$$Y = A_0\, e^{\frac{t}{\mathcal{T}}}\,\varepsilon_{\mathcal{T}}(t),$$

$$\varepsilon_{\mathcal{T}}(t) = \sum_i \frac{A_i}{A_0}\, e^{-\left(\lambda_i + \frac{1}{\mathcal{T}}\right)t}.$$

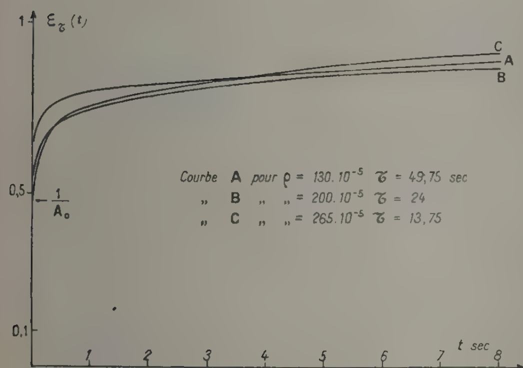


Fig. 6. — Courbes $\varepsilon_{\mathcal{T}}(t)$.

On a

$$A_0 = \frac{Y e^{\frac{t}{\mathcal{T}}}}{\varepsilon_{\mathcal{T}}(t)},$$

d'où

$$\frac{\Delta A_0}{A_0} = \frac{\Delta Y}{Y} + \frac{t}{\mathcal{T}}\,\frac{\Delta\mathcal{T}}{\mathcal{T}} + \frac{\Delta\varepsilon_{\mathcal{T}}}{\varepsilon_{\mathcal{T}}}. \qquad (5)$$

La fonction $\varepsilon_{\mathcal{T}}(t)$ (³) dépend faiblement de $\mathcal{T}$ (*fig.* 6) et l'erreur résultante $\Delta\varepsilon_{\mathcal{T}}$ est faible. Mais la formule (5) montre que l'erreur sur A_0 croît avec t. Pour obtenir une valeur correcte de A_0, il ne faut donc pas attendre, pour faire la mesure de Y, un temps supérieur à la période $\mathcal{T}$. On est ainsi conduit à étudier la divergence au cours des toutes premières secondes qui suivent le gain brusque de réactivité.

2° *Dispositif expérimental*. — Nous avons disposé au centre de la pile, en plein flux maximum, deux cylindres de cadmium concentriques. Le cylindre extérieur, fixe, 21 cm de long, recouvre complètement le cylindre intérieur, mobile, 20 cm, dans sa position basse, où il est constamment rappelé par un fort ressort. Trois crans d'arrêt permettent de maintenir ce cylindre sorti de 20, 15 ou 10 cm. Pour chacune de ces positions, on stabilise la pile à quelques watts de manière à avoir une réactivité pratiquement nulle.

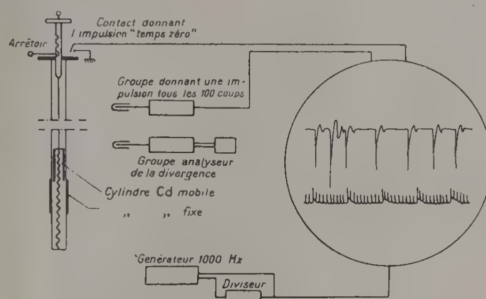


Fig. 7. — Étude des régimes transitoires.

On libère alors le cylindre intérieur qui atteint sa position basse en une cinquantaine de millisecondes. On recueille sur l'écran d'un oscillographe bi-spot photographié à l'aide d'une caméra à déroulement continu :

— les impulsions d'un générateur 1000 périodes (plus une impulsion particulière toutes les 10 périodes) pour la mesure du temps;

— une impulsion donnant le temps zéro où le cylindre intérieur atteint sa position basse;

— une impulsion tous les 100 coups comptés par un compteur placé près de la cuve. Un comptage initial suffisamment long permet de déterminer Φ_0 avec précision.

Un second compteur placé dans le réflecteur permet de déterminer la période $\mathcal{T}$ de l'exponentielle divergente, et par suite de déterminer ρ^{Nordheim}.

3° *Résultats*. — Nous avons porté les points expérimentaux sur les courbes calculées correspondant à ρ^{Nordheim} expérimental (*fig.* 8).

(³) Cette fonction a été calculée pour les A_i et λ_i d'une pile à eau lourde (B. Jacrot, à paraître).

On obtient les résultats suivants :

Armé...	20.	15.	10.
$\mathfrak{T}$.......	13,75 (2 p. 100)	24,00 (2 p. 100)	49,76 (1 p. 100)
ρ^{Nordheim}.	265.10^{-5} (1 »)	200.10^{-5} (1 »)	130.10^{-5} (1 »)
$\overline{A}_0$ exp..	2,11 ±0,06	1,93±0,05	1,60 ±0,05
A_0 cal...	2,093±0,004	1,82±0,005	1,537±0,005

L'accord entre les résultats expérimentaux et le calcul est satisfaisant et ne permet pas de mettre en défaut la formule de Nordheim.

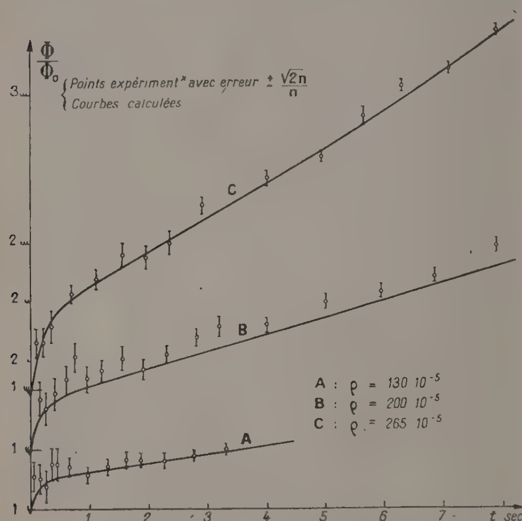


Fig. 8. — Régimes transitoires.

6. **Conclusion.** — Nous avons mis au point une méthode simple et rapide de mesure des réactivités par comptage sur une pile sous-critique. Une méthode analogue est succinctement décrite dans un rapport de Johns et Sargent récemment déclassé [10], mais il ne semble pas qu'elle ait fait l'objet d'une étude systématique.

Cette méthode nécessite un étalonnage théorique ou expérimental. Le désaccord observé entre les valeurs absolues de la réactivité ainsi déterminées fait actuellement l'objet d'une étude. Rumsey [11] a tenté d'expliquer ce désaccord à la suite des travaux de Bayly [12].

Ajoutons une dernière preuve en faveur de la cohérence de la relation de Nordheim. L'étalonnage de la puissance de la pile a été effectué de deux façons différentes :

— par une mesure de densité dans le milieu multiplicateur;

— par une mesure de réactivité avec évaluation de la puissance due aux sources spontanées de fissions, d'après la relation $P = \frac{\alpha P_0}{1-k}$ [13]. Les valeurs obtenues pour la puissance sont en bon accord avec la valeur cinétique de la réactivité. Une confirmation de cet accord se trouve enfin dans la mesure de la chaleur évacuée par le gaz de refroidissement en marche continue à haute puissance.

7. **Remerciements.** — Nous tenons à remercier et associer au présent travail MM. Jacrot et Netter qui ont pris une part très active dans cette étude, en particulier pour la partie sous-critique. Nous tenons aussi à remercier vivement MM. Horowitz et Bussac pour les conseils et l'aide inlassables qu'ils nous ont apportés sur le plan théorique.

APPENDICE.

Théorie de l'effet du millimètre d'eau. — Le calcul est fait pour une pile cylindrique munie d'un réflecteur latéral et inférieur.

On sait que [14] :

$$k = k_\infty \frac{e^{-B^2\tau}}{1 + L^2 B^2},$$

d'où

$$\frac{\delta k}{k} = -\left(\frac{L^2}{1 + L^2 B^2} + \tau\right)\delta B^2 \simeq \frac{-M^2\,\delta B^2}{1 + \frac{1}{2} M^2 B^2}.$$

Or, dans une pile, les fonctions de répartition spatiale n_1 et n_2 dans le milieu multiplicateur et dans le réflecteur sont représentées avec une bonne approximation par les solutions de

$$\nabla^2 n_1 + B^2 n_1 = 0,$$
$$\nabla^2 n_2 - \omega^2 n_2 = 0,$$

écrites en théorie à un groupe, où ω dépend de la période $\mathfrak{T}$ de la pile divergente.

Une bonne solution approchée de ce système est [15] (*fig.* 9) :

$$n_1 = a_1 \sin B_a z_a J_0(B_r r),$$
$$n_2 = a_2\, e^{-\zeta z} J_0(B_r r),$$
$$n_3 = a_3 \sin B_a z_a K_0(\rho r),$$

avec les conditions aux limites

$$\operatorname{tg} B_a h = -\frac{D_1}{D_2}\frac{B_a}{\zeta}, \qquad (6)$$

$$\frac{1}{B_r}\frac{J_1(B_r R)}{J_0(B_r R)} = \frac{D_1}{D_2}\frac{1}{\rho}\frac{K_1(\rho R)}{K_0(\rho R)}, \qquad (7)$$

$$B^2 = B_a^2 + B_r^2,$$
$$\zeta^2 = \omega^2 + B_r^2,$$
$$\rho^2 = \omega^2 + B_a^2.$$

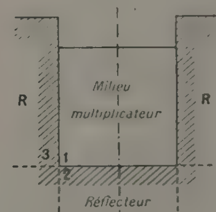


Fig. 9.

Dans l'hypothèse où B_r est constant, ρ' reste constant d'après (7) et

$$\delta B^2 = \delta B_a^2 = -\delta\omega^2.$$

L'équation (6) différenciée donne alors

$$-\delta B^2 = \frac{2B_a^2}{h + \dfrac{D_1}{D_2}\,\dfrac{1 + \dfrac{B_a^2}{\zeta^2}}{1 + \dfrac{D_1^2}{D_2^2}\,\dfrac{B_a^2}{\zeta^2}}\,\dfrac{1}{\zeta}}\,\delta h,$$

d'où

$$\frac{\delta k}{k} = \frac{2M^2 B_a^2}{1 + \frac{1}{2}M^2 B^2}\,\frac{\delta h}{h + Kl}.$$

En tenant compte du couplage des « laplaciens » B_a^2 et B_r^2, nous obtiendrions à la place de δh un terme de la forme $\delta h + \lambda \frac{\tau_{2c}}{\mathcal{T}}$ [τ_{2c} est la vie moyenne dans le réflecteur], où λ est de l'ordre de quelques centimètres pour la pile de Saclay, ce qui constitue une correction négligeable. Kl est une longueur qui varie peu avec h et qui vaut 35 cm dans le cas de la pile de Saclay. D'autre part, pour de faibles variations du niveau, M^2B^2 varie très peu et l'on peut écrire

$$\rho_{h_c}(h - h_c) = \int_{h_c}^{h} \frac{\delta k}{k} = \frac{M^2 B_{ac}^2}{1 + \frac{1}{2}M^2 B_c^2}\,\frac{H^2 - H_c^2}{H^2},$$

avec $H = h + Kl$ et compte tenu de $B_a^2 = \left(\frac{\pi}{H}\right)^2$:

$$\rho_{h_c}(h - h_c) = \alpha(h_c)\,\frac{H^2 - H_c^2}{H^2}. \qquad (3)$$

Note ajoutée aux épreuves. — Un nouveau calcul de la longueur de migration dans P 2 vient d'être fait en tenant compte d'une façon plus détaillée du transport des neutrons dans les gaines où circule le gaz de refroidissement. Cet effet est très important dans le cas d'une pile de forme ramassée comme la pile de Saclay, et conduit à augmenter notablement la longueur de migration. Avec la nouvelle valeur, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est considérablement réduit.

Manuscrit reçu le 26 septembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] RAIEVSKI V. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 693.
[1'] JACROT B., NETTER F. et RAIEVSKI V. — *J. Physique Rad.* (en cours d'impression).
[2] RAIEVSKI V. et PELLÉ M. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 463.
[3] WEINBERG A. M. et SCHWEINLER H. C. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 851.
[4] RAIEVSKI V. et YVON J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 345.
[5] ERTAUD A., RAIEVSKI V. et BRETON D. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 784.
[6] VENDRYES G. — Non publié.
[7] BUSSAC J.-M. et TROCHERIS M. — Non publié.
[8] HUGHES, DABBS, CAHN et HALL. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 111.
[9] JOHNS M. W. et SARGENT B. W. — Photoneutrons in a Heavy Water Pile. Chalk River, CRP-416 (PD-238), 1949.
[10] JOHNS M. W. et SARGENT B. W. — Distribution of Neutron Density and the derived Laplacian in Zeep. Chalk River, CRP-355 (PD-219), 1947.
[11] RUMSEY V. H. — On the Analysis of Experiments involving the Kinetics of Piles with Reflectors. Chalk River, CRT-372, 1948.
[12] BAYLY J. G. — *Canadian J. Phys.*, 1953, **31**, 182.
[13] RAIEVSKI V. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1251.
[14] GLASSTONE S. et EDLUND M. C. — Nuclear Reactor Theory, p. 199.
[15] YVON J. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 573.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 365.

VIBRATIONS MOLÉCULAIRES ET CONSTANTES DE FORCE

Par MARCEL LARNAUDIE, (1)
Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.

Sommaire. — Après avoir rappelé la théorie matricielle du calcul des fréquences fondamentales d'oscillation des molécules, nous indiquons une méthode de détermination d'une série de constantes de force, et des coordonnées normales correspondantes. Les résultats sont discutés dans une application au cas du cyclohexane.

Le problème de la détermination de la fonction potentielle et des coordonnées normales est inséparable de celui de l'interprétation des spectres de vibration. En effet, s'il se présente en principe abordable par des calculs de mécanique ondulatoire, l'étude — très complexe — n'a été tentée que pour quelques molécules di- ou triatomiques, et les résultats restent, le plus souvent, seulement grossièrement approchés.

(1) Actuellement aux Laboratoires de la Cie Péchiney, 12-14, Rue des Gardinoux, Aubervilliers (Seine).

C'est donc à partir des données spectroscopiques que l'on peut espérer évaluer les constantes de force. Un grand nombre d'auteurs se sont attachés à résoudre ce problème dans le cas des substances les plus simples. Herzberg [12] résume les méthodes de calcul employées pour des molécules comptant jusqu'à 5 ou 6 atomes. Nous exposerons ici une théorie plus générale permettant, en principe, d'étudier des molécules quelconques.

Il est bon de considérer le problème sous deux aspects : d'une part, interprétation des données spectrales par la prévision des fréquences de vibration; d'autre part, évaluation de la fonction potentielle.

1. Calcul approximatif des fréquences fondamentales de vibration. — Une structure étant choisie, d'après les propriétés chimiques de la substance, on doit classer les différentes oscillations

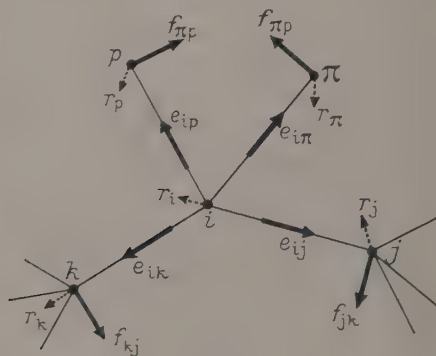


Fig. 1.

prévues, d'une part suivant leur symétrie, d'autre part en fonction des divers groupements d'atomes de la molécule. Pour les premiers calculs, il faudra le plus souvent, admettre *a priori* une fonction potentielle approximative, dont les éléments seront fournis par l'étude de molécules comparables plus simples. On pourra ainsi évaluer les fréquences de vibration de la molécule complète, de l'un de ses groupements, ou simplement d'un squelette obtenu en supposant indéformables certaines parties. Un exemple de ce dernier cas serait le propane assimilé à trois masses (CH_3)—(CH_2)—(CH_3); de tels schémas sont désignés du nom de molécules « semi-rigides » par Taylor et Pitzer [25].

La résolution du problème général est possible grâce aux méthodes développées, à peu près en même temps, par M. A. Eliachevitch [7] et par E. B. Wilson [29]. Ces deux théories se ramènent facilement l'une à l'autre. Nous exposerons la seconde, plus concise et plus facile à manier.

Soit une molécule finie formée de n atomes i, j, k, p, π, ... (*fig.* 1) et telle que aucun atome i ne soit aligné avec deux autres j et k, auxquels il est directement lié. Définissons les déplacements atomiques par des vecteurs r_i, r_j, r_k, ... que nous supposerons infiniment petits par rapport aux dimensions moléculaires, ce qui est approximativement réalisé au cours des vibrations. Nous les rapporterons à un système de coordonnées appelées « de déformation de valence », directement liées aux allongements des liaisons et aux variations des angles de valence.

Appelons s_{ij} et q_{ij} respectivement la longueur de la liaison ij et sa variation; a_i^{jk} et α_i^{jk} l'angle de valence (ij, ik) et sa variation; e_{ij} un vecteur unitaire dirigé de i vers j; f_{jk} un vecteur unitaire du plan ijk, normal à e_{ij} et tel que l'on ait $f_{jk}\, e_{ik} > 0$.

Les composantes R_t des r_i, dans le système de déformation de valence, seront données par des relations telles que

$$R_t = \sum_{i=1}^{n} B_{ti} r_i \tag{1}$$

qui prennent la forme

$$\left.\begin{aligned} q_{ij} &= (r_j - r_i)\, e_{ij}, \\ \alpha_i^{jk} &= (r_i - r_j)\frac{f_{jk}}{s_{ij}} + (r_i - r_k)\frac{f_{kj}}{s_{ik}}, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Les vecteurs f_{jk}, introduits par Eliachevitch, permettent de mettre en équation ou de se représenter facilement les mouvements atomiques, mais sont inutiles, les e_{ij} suffisant à déterminer la structure de la molécule au repos. La seconde relation (2) peut, en effet, s'écrire :

$$\alpha_i^{jk} = (r_i - r_j)\frac{e_{ik} - e_{ij}\cos a_i^{jk}}{s_{ij}\sin a_i^{jk}} + (r_i - r_k)\frac{e_{ij} - e_{ik}\cos a_i^{jk}}{s_{ik}\sin a_i^{jk}}. \tag{3}$$

Les vecteurs B_{ti} de (1) s'obtiennent alors aisément :

$$\left.\begin{aligned} &B(q_{ij}, i) = -e_{ij}, \\ &B(q_{ij}, j) = e_{ij}, \\ &B(q_{ij}, n) = 0 \quad \text{si} \quad n \neq i, j, \\ &B(\alpha_i^{jk}, j) = -\frac{e_{ik} - e_{ij}\cos a_i^{jk}}{s_{ij}\sin a_i^{jk}}, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

et une grande partie d'entre eux sont nuls.

L'énergie cinétique peut s'exprimer assez facilement en fonction des vitesses correspondant aux coordonnées R_t :

$$2T = \sum_{t,t'=1}^{n} \dot{R}_t \dot{R}_{t'} (G^{-1})_{tt'}. \tag{5}$$

Dans cette formule, G est une matrice de terme général :

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{n} \frac{B_{ti} B_{t'i}}{m_i}, \tag{6}$$

m_i étant la masse de l'atome i, et $(G^{-1})_{tt'}$, le terme général de la matrice inverse de G.

Wilson démontre avec rigueur cette proposition. Nous la justifierons d'une manière différente. Convenons de représenter par des symboles en caractères gras, des matrices de vecteurs telles que :

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_1 \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ r_i \\ \cdot\cdot \\ \cdots \\ r_n \end{bmatrix} \qquad (7)$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} B_{1,1} & \cdots & B_{1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{i,1} & \cdots & B_{i,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{3n,1} & \cdots & B_{3n,n} \end{bmatrix}. \qquad (8)$$

Ces matrices ne sont que la contraction des matrices des coordonnées de ces vecteurs, rapportés à un repère orthonormé de l'espace de configuration à $3\,n$ dimensions de la molécule :

$$r = \begin{bmatrix} r_{x_1} \\ r_{y_1} \\ r_{z_1} \\ \cdots \\ \cdots \\ r_{x_n} \\ r_{y_n} \\ r_{z_n} \end{bmatrix}, \qquad (7')$$

$$B = \begin{bmatrix} B_{1,x_1} & B_{1,y_1} & B_{1,z_1} & \cdots & B_{1,z_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{i,x_1} & B_{i,y_1} & B_{i,z_1} & \cdots & B_{i,z_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{3n,x_1} & B_{3n,y_1} & B_{3n,z_1} & \cdots & B_{3n,z_n} \end{bmatrix} \qquad (8')$$

La relation (1) s'exprime alors simplement :

$$R = \mathbf{Br}, \qquad (9)$$

R étant la matrice-colonne des coordonnées de déformation de valence, auxquelles on adjoint les six coordonnées externes de translation et de rotation de la molécule supposée rigide. $\mathbf{B}$, équivalente à une matrice carrée de dimensions $3n$ peut être inversée, et l'on a

$$\mathbf{r} = \mathbf{B}^{-1} R. \qquad (9')$$

D'autre part, l'énergie cinétique s'écrit :

$$2\,T = \dot{\mathbf{r}}'\, m\, \dot{\mathbf{r}} \qquad (10)$$

en fonction de la matrice-colonne des vitesses $\dot{\mathbf{r}}$, de sa transposée $\dot{\mathbf{r}}'$ et des masses des particules :

$$m = \mathrm{diag}(m_1 \ldots m_i \ldots m_n).$$

(10) devient :

$$2\,T = \dot{R}'(\mathbf{B}^{-1})' m \mathbf{B}^{-1} \dot{R}$$

ou encore

$$2\,T = \dot{R}'\, G^{-1}\, \dot{R}, \qquad (11)$$

avec

$$G = \mathbf{B}\mu\mathbf{B}', \qquad (12)$$

$$\mu = m^{-1} = \mathrm{diag}\left(\frac{1}{m_1} \cdots \frac{1}{m_i} \cdots \frac{1}{m_n}\right).$$

Notre formule (12), équivalente à (6), a l'avantage de séparer l'influence de la structure géométrique et des masses atomiques représentées respectivement par $\mathbf{B}$ et μ, sur l'énergie cinétique.

L'énergie potentielle est également une fonction quadratique de l'ensemble des coordonnées de déformation de valence :

$$2\,V = R'\,FR = \sum_{t,t'=1}^{n} F_{tt'} R_t R_{t'}. \qquad (13)$$

Cette expression présente quelques inconvénients : il est assez difficile de se représenter la signification de certaines interactions liaison-liaison, liaison-angle ou angle-angle, en particulier par rapport aux déformations des orbitales consécutives aux déplacements atomiques. Et l'on pourrait estimer qu'un champ d'Urey-Bradley [28], tenant compte non plus des interactions ci-dessus, mais des actions directes entre atomes non liés, serait plus indiqué.

En réalité, ces actions pourraient assez bien être déduites de nos constantes de déformation angulaire. D'autre part, les calculs effectués avec la formule (13) gagnent en généralité et en simplicité, car un champ d'Urey-Bradley donnerait des termes linéaires par rapport aux coordonnées, en plus des termes quadratiques.

On pourra également reprocher à cette théorie de ne pas tenir compte de l'anharmonicité des vibrations par des termes du 3e et du 4e degré. Mais, en général, il n'existe aucune certitude sur les harmoniques dans le cas des molécules complexes. D'autre part, il serait illusoire d'introduire de faibles termes correctifs, lorsque l'on hésite encore sur l'ordre de grandeur et le signe de la plupart des interactions.

Les équations de Lagrange, appliquées à (11) et (13), donnent, en supposant les oscillations harmoniques, l'équation séculaire

$$|\,F - 4\pi^2\nu^2c^2 G^{-1}\,| = 0 \qquad (14)$$

$$|\,FG - 4\pi^2\nu^2c^2 E\,| = 0, \qquad (14')$$

E étant la matrice unité de dimensions convenables.

La résolution d'une telle équation, c'est-à-dire la recherche du spectre de la matrice $C = FG$ pourrait s'effectuer par développement de l'équation sous forme algébrique [29], ce qui représente un travail fastidieux. On peut aussi opérer par des approximations successives et obtenir en même temps les coordonnées normales [9], ou enfin utiliser des appareils électriques conçus à cet effet [2], [14].

Dans ce but, il est quelquefois plus commode de modifier l'équation séculaire, en remarquant que,

si $\mathbf{p}$ est le moment conjugué de $\mathbf{r}$, et P celui de R, on a

$$2T = \mathbf{p}'\mu\mathbf{p} = P'\mathbf{B}\mu\mathbf{B}'P = P'GP,$$

d'où, par application des équations d'Hamilton, la nouvelle équation séculaire

$$\begin{vmatrix} 2\pi\nu c E & G \\ F & 2\pi\nu c E \end{vmatrix} = 0,$$

forme plus adaptée à certaines machines à calculer [30].

Dans nos applications, les éléments diagonaux étant presque toujours nettement prépondérants, nous avons obtenu une précision suffisante par la formule

$$\lambda_k = 4\pi^2\nu_k^2 c^2 = C_{kk} + \sum_i \frac{C_{ki}C_{ik}}{C_{kk} - C_{ii}}. \qquad (15)$$

Celle-ci n'est applicable que si l'équation n'a pas de racines multiples ou trop rapprochées. L'équation, correspondant à une classe de vibrations dégénérées, devra donc être auparavant simplifiée, comme nous le verrons bientôt. Dans les cas fort rares de dégénérescence accidentelle entre deux oscillations de la même classe de symétrie, on sait qu'il peut se produire des phénomènes secondaires (résonances) que nous n'envisagerons pas ici.

Coordonnées symétriques. — Chaque fois que l'on étudie une molécule possédant une certaine symétrie, on a intérêt à utiliser un système de « coordonnées « internes symétriques ». Nous définirons celles-ci comme formant une base pour une représentation irréductible du groupe ponctuel de la molécule. On sait, en effet, que le groupe des opérations de recouvrement d'une molécule se divise en plusieurs sous-groupes, chacun d'eux correspondant à un mode de symétrie des vibrations. Chaque coordonnée symétrique appartient à un mode et reste invariante pour tout mouvement des particules en accord avec ce mode.

Entre autres auteurs, Rosenthal et Murphy [21], Wilson [29], Kilpatrick [13], Nielsen et Berryman [18] ont donné des méthodes pour leur choix. Elles se présentent sous forme de combinaisons linéaires des coordonnées de déformation de valence

$$\mathcal{R}_u = \sum_t U_{ut} R_t \qquad \text{ou} \qquad \mathcal{R} = UR. \qquad (16)$$

Si l'on a choisi U orthogonale ($U' = U^{-1}$), l'énergie cinétique conservera la même forme que dans (11) :

$$2T = \dot{\mathcal{R}}'\mathcal{G}^{-1}\dot{\mathcal{R}} \qquad (17)$$

la nouvelle matrice $\mathcal{G}$ étant donnée par

$$\mathcal{G} = UGU' = (U\mathbf{B})\mu(U\mathbf{B})'. \qquad (18)$$

Le potentiel peut être exprimé en fonction des nouvelles coordonnées :

$$2V = \mathcal{R}'\mathcal{F}\mathcal{R}, \qquad (19)$$

$\mathcal{F}$ satisfaisant à la relation

$$\mathcal{F} = UFU'. \qquad (20)$$

La nouvelle équation séculaire a la même forme que l'ancienne :

$$|\mathcal{F}\mathcal{G} - \lambda E| = 0, \qquad (21)$$

mais les matrices $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$ et $\mathcal{C} = \mathcal{F}\mathcal{G}$ se scindent en sous-matrices, réduisant l'équation (21) à une série d'équations de degré moindre.

Coordonnées surabondantes. — Le nombre de coordonnées de déformation de valence est très souvent supérieur au nombre d'oscillations internes attendues. En d'autres termes, toutes les coordonnées R_t ne sont pas indépendantes. Il faut tenir compte de ce fait dans le choix des coordonnées symétriques, que l'on prendra au nombre de $3n - 6$ (ou $3n - 5$ pour les molécules linéaires). Elles peuvent être choisies d'une infinité de façons; en effet, toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs coordonnées symétriques d'un même mode est encore une coordonnée symétrique de ce mode. Enfin on a intérêt, lorsqu'on le peut, à les rendre orthogonales entre elles, car la matrice énergie cinétique est alors diagonale.

2. **Problème de la détermination de la fonction potentielle et des coordonnées normales.** — Nous avons envisagé jusqu'à présent le calcul des fréquences en supposant connues, ou du moins admises, les constantes de force. Les coordonnées normales sont alors relativement faciles à calculer, comme le montre Wilson, et la solution reste unique. Signalons toutefois que l'on peut avoir pris des constantes inexactes et trouver des fréquences de vibration justes : les coordonnées normales, obtenues avec ces constantes, seront naturellement fausses.

Mais le problème le plus intéressant, à notre avis, est l'inverse de celui traité dans les pages précédentes. Nous l'énoncerons : *lorsque la répartition des fréquences expérimentales a pu être faite entre les différentes oscillations prévues, est-il possible d'évaluer le potentiel moléculaire ?* Nous allons établir des expressions montrant qu'il ne peut être fixé sans ambiguïté, à partir des seules données spectrales.

Prenons l'équation séculaire sous sa forme

$$|F - \lambda G^{-1}| = 0. \qquad (14)$$

La relation (12) permet d'écrire

$$G^{-1} = \mathbf{B}'^{-1}\mu^{-1}\mathbf{B}^{-1}$$

et (14) devient, μ étant diagonale :

$$\left| F - \mathbf{B}'^{-1}\mu^{-\frac{1}{2}}\lambda\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{B}^{-1} \right| = 0 \qquad (22)$$

ou

$$\left|\mu^{\frac{1}{2}}\mathbf{B}'F\mathbf{B}\mu^{\frac{1}{2}} - \lambda E\right| = 0. \qquad (22')$$

Cette équation déterminantale exprime que la matrice $\mu^{\frac{1}{2}}\mathbf{B}'F\mathbf{B}\mu^{\frac{1}{2}}$ a pour valeurs propres les fréquences fondamentales λ_k. Il existe donc une transformation orthogonale $\mathbf{A}$, qui, appliquée à cette matrice, donne Λ, matrice diagonale des valeurs spectrales, y compris les six valeurs nulles des translations et rotations de la molécule :

$$\mathbf{A}\mu^{\frac{1}{2}}\mathbf{B}'F\mathbf{B}\mu^{\frac{1}{2}}\mathbf{A}' = \Lambda = \mathrm{diag}(\lambda_1, \ldots, \lambda_{3n-6}, 0, \ldots, 0),$$

$\mathbf{A}$ est une matrice orthogonale pouvant, comme $\mathbf{B}$, s'écrire indifféremment avec des éléments vectoriels ou scalaires,

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & \ldots & A_{1,n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ A_{3n,1} & \ldots & A_{3n,n} \end{bmatrix} \qquad (23)$$

contraction de

$$A = \begin{bmatrix} A_{1,x_1} & A_{1,y_1} & A_{1,z_1} & \ldots & A_{1,z_n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ A_{3n,x_1} & \ldots & \ldots & \ldots & A_{3n,z_n} \end{bmatrix} \qquad (23')$$

L'expression générale de F sera alors

$$F = \mathbf{B}'^{-1}\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{A}'\Lambda\mathbf{A}\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{B}^{-1}. \qquad (24)$$

Lorsque l'on utilise des coordonnées symétriques, il suffit de remplacer dans (24), $\mathbf{B}$ par $U\mathbf{B}$:

$$\mathcal{F} = U\mathbf{B}'^{-1}\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{A}'\Lambda\mathbf{A}\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{B}^{-1}U'. \qquad (25)$$

Or, nous montrerons bientôt que, si les coordonnées normales sont données par les lignes d'une matrice X on a

$$\mathcal{F} = X'\Lambda X.$$

La matrice X s'écrira donc

$$X = \mathbf{A}\mu^{-\frac{1}{2}}\mathbf{B}^{-1}U' \qquad (26)$$

Les formules (25) et (26) permettent d'évaluer les influences respectives des masses atomiques (μ), de la structure ($\mathbf{B}$) et des données spectrales (Λ) sur le potentiel et sur les coordonnées normales.

Mais $\mathcal{F}$ n'est pas complètement déterminé; il contient des paramètres arbitraires au nombre de $\sum_M \frac{p(p-1)}{2}$, si p est l'ordre du mode M de symétrie.

En effet, nous ne disposons que de $\sum_M p$ fréquences pour déterminer $\sum_M \frac{p(p+1)}{2}$ constantes de force (les modes dégénérés ne sont évidemment comptés qu'une fois). Ce résultat peut se retrouver ici, mais n'est pas directement visible sur $\mathbf{A}$. Les coordonnées normales étant des coordonnées symétriques particulières, la matrice X qui exprime les premières en fonction des secondes, doit se scinder en sous-matrices carrées correspondant aux différents modes, et centrées sur la diagonale principale. Pour cela, il faut et il suffit que

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}U, \qquad (27)$$

$\mathbf{S}$ étant une matrice orthogonale, elle-même scindée en sous-matrices.

Le nombre de paramètres arbitraires est donc confirmé, et ils pourraient au besoin être explicités.

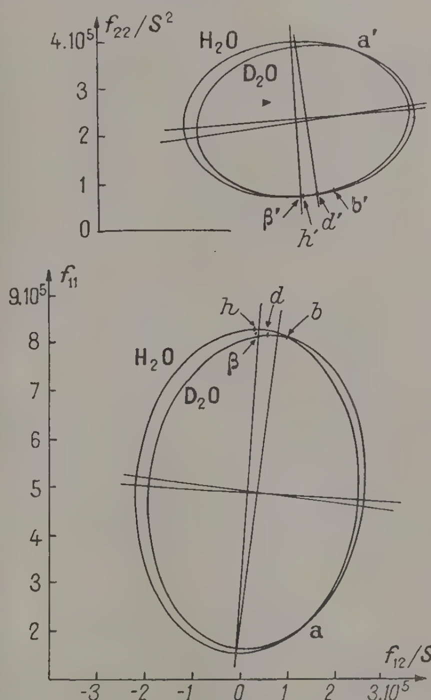


Fig. 2. — Détermination des constantes de force de H_2O.

Utilisation des isotopes. — On peut obtenir des relations supplémentaires grâce à des molécules isotopiques. En effet, leur potentiel reste le même, puisque la répartition électronique ne change pas [11], [22]; par conséquent, le nombre d'inconnues ne varie pas, mais celui des fréquences expérimentales augmente. En général, cette méthode n'est pas d'un grand secours, lorsque les isotopes employés possèdent des masses voisines. Le cas le plus intéressant est celui de la substitution du deutérium à l'hydrogène. Nous avons traité deux exemples simples montrant que l'on peut ainsi limiter l'indétermination. Ces deux études, relatives à l'eau et à

l'hydrogène sulfuré, préciseront ce que l'on peut attendre des comparaisons isotopiques et introduiront une hypothèse qui nous sera très utile dans la suite.

1° *Oscillations symétriques de* H_2O *et de* D_2O. — Pour chaque molécule, nous ne disposons que de deux fréquences λ_1 et λ_2 pour déterminer trois éléments de F : f_{11}, f_{12} et f_{22}. Le point représentatif du potentiel se situe donc sur une courbe dans l'espace f_{11}, f_{12}, f_{22}. Cette courbe est une ellipse du plan d'équation :

$$f_{11}g_{11}+2f_{12}g_{12}+f_{22}g_{22}=\lambda_1+\lambda_2,$$

les g étant les éléments de la matrice G. Nous en avons représenté les deux projections sur les plans f_{11}, f_{12} et f_{22}, f_{12} (*fig.* 2).

Nous avons utilisé les niveaux zéro d'énergie et les dimensions moléculaires donnés par Herzberg pour les molécules libres, en tenant compte de l'anharmonicité. On constate que les deux ellipses relatives à H_2O et à D_2O sont assez rapprochées l'une de l'autre, surtout aux environs des deux points aa' et bb'. Le premier ne conduisant pas à des valeurs acceptables, c'est bb' qui correspond à la réalité. Cette solution donne les constantes suivantes, exprimées en 10^5 dynes/cm :

$$f_{OH}=8,5, \qquad \varphi_{HOH}=0,85\,s^2,$$
$$g_{OH_1/OH_2}=-0,35, \qquad \gamma_{OH/HOH}=1,4\,s.$$

s étant la distance OH.

Dennison [4] obtient respectivement pour les mêmes constantes, sans indiquer sa méthode de calcul :

$$8,43, \quad 0,77\,s^2, \quad -0,10, \quad 0,25\,s.$$

Seules, les deux valeurs de γ diffèrent sensiblement. Mais notons qu'un très léger décalage de nos ellipses donnerait par exemple le point $\beta\beta'$, qui conduit à

$$8,6, \quad 0,70\,s^2, \quad -0,25, \quad 0,40\,s.$$

Ces constantes sont liées à f_{11}, f_{12}, f_{22} et f_{33} (cette dernière relative à la vibration antisymétrique OH) par les relations

$$f_{OH}=\frac{1}{2}(f_{11}+f_{33}), \qquad \varphi_{HOH}=f_{22},$$

$$g_{OH_1/OH_2}=\frac{1}{2}(f_{11}+f_{33}), \qquad \gamma_{OH/HOH}=\sqrt{2}f_{12}.$$

Les valeurs obtenues sont très voisines des solutions particulières correspondant à f_{11} maximum, qui satisfont à l'équation

$$(FG)_{12}=f_{11}g_{12}+f_{12}g_{22}=0.$$

Ces solutions sont représentées par les points hh' pour H_2O et dd' pour D_2O, très proches de $\beta\beta'$.

On constate également, d'après la forme des courbes, que les constantes f_{OH} et φ_{HOH} sont fixées avec une bonne précision relative, alors que les interactions restent plus incertaines.

2° *Oscillations symétriques de* H_2S *et de* D_2S. — Une étude analogue du cas de H_2S et de D_2S donne des ellipses également très voisines, et conduit aux valeurs (en 10^5 d/cm) :

$$f_{SH}=3,96, \qquad \varphi_{HSH}=0,40\,s^2,$$
$$g_{SH_1/SH_2}=0. \qquad \gamma_{SH/HSH}=0,15\,s.$$

Duchesne et Burnelle [6] optent pour les constantes :

$$4,01, \quad 0,43\,s^2, \quad -0,03, \quad 0,02\,s.$$

Ces résultats montrent que *des comparaisons avec des molécules deutérées peuvent présenter de l'intérêt, sans toujours lever l'incertitude.* La solution f_{11} maximum, qui semble s'imposer ici, peut aussi être définie de la manière suivante : *Au cours de la déformation de l'angle* (H—O—H *par exemple*), *il n'y a pas d'allongement de la liaison* (O—H). *En revanche, l'oscillation fondamentale correspondant à la vibration symétrique de valence, contient une part de déformation angulaire.*

Cette solution particulière a déjà été proposée par Glocker et Tung [10] et par Torkington [26], [27]. Nous avons ici voulu la soumettre à une confirmation non encore signalée, mais qu'il serait intéressant d'étendre à d'autres groupes de molécules. Il est possible de développer une généralisation à des équations de degré supérieur; c'est ce que nous allons exposer maintenant, avec une méthode de calcul qui nous est personnelle.

3. **Solution dans l'hypothèse de la rigidité progressive de la molécule.** — Désignons par Q la matrice-colonne des coordonnées normales, définie par rapport à la matrice-colonne $\mathcal{R}$ des coordonnées symétriques, par la relation

$$\mathcal{R}=WQ. \tag{28}$$

ou

$$Q=X\mathcal{R}, \tag{29}$$

$W=X^{-1}$ étant la matrice de passage, non orthogonale en général; on a par définition des coordonnées normales

$$2T=\sum\dot{Q}_i^2=\dot{Q}'\dot{Q}, \tag{30}$$

$$2V=Q'\Lambda Q. \tag{31}$$

Mais (17) et (19) peuvent s'écrire

$$2T=\dot{\mathcal{R}}'\mathcal{G}^{-1}\dot{\mathcal{R}}=\dot{Q}'W'\mathcal{G}^{-1}W\dot{Q},$$
$$2V=\mathcal{R}'\mathcal{F}\mathcal{R}=Q'W'\mathcal{F}WQ$$

ce qui entraîne

$$W'\mathcal{G}^{-1}W=E, \qquad W'\mathcal{F}W=\Lambda$$

ou encore

$$\mathcal{G}=WW', \tag{32}$$
$$\mathcal{F}=X'\Lambda X. \tag{33}$$

On vérifie facilement que ces deux relations sont équivalentes à l'équation séculaire, et l'on voit, une fois de plus, que, connaissant $\mathcal{G}$ et Λ, on ne peut déterminer X, W et $\mathcal{F}$.

Une solution simple peut pourtant être imaginée [15]. Les matrices $\mathcal{R}$, $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$, Q, W, X, Λ se subdivisent en autant de sous-matrices qu'il existe de modes de symétrie, comme nous l'avons déjà signalé. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à un seul mode, en employant les symboles ci-dessus pour les sous-matrices correspondantes, dans lesquelles nous supposerons lignes et colonnes classées dans l'ordre des oscillations de fréquences décroissantes.

Fixons les $\frac{p(p-1)}{2}$ paramètres en annulant tous les termes de W situés au-dessus de la diagonale principale.

$$W = \begin{pmatrix} w_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ w_{21} & w_{22} & & \\ \cdots & \cdots & \ddots & \\ w_{i1} & \cdots & w_{ii} & \\ \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ w_{p1} & \cdots & \cdots & w_{pp} \end{pmatrix}$$

L'expression (32) permet alors de calculer numériquement W par récurrence :

$$\begin{aligned} w_{11}^2 &= g_{11}, \\ w_{11}w_{21} &= g_{21}, \\ &\ldots\ldots\ldots, \\ w_{21}^2 + w_{22}^2 &= g_{22}, \\ w_{21}w_{31} + w_{22}w_{32} &= g_{32}, \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

La relation générale est la suivante :

$$\sum_{\alpha=1}^{i} w_{i\alpha} w_{j\alpha} = g_{ij}, \tag{34}$$

avec

$$i \leq j \, (i = 1, 2, \ldots, j;\; j = 1, 2, \ldots, p).$$

On détermine tout aussi facilement la matrice inverse X par $XW = E$:

$$\begin{aligned} x_{11}w_{11} &= 1, \\ x_{22}w_{22} &= 1, \\ x_{21}w_{11} + x_{22}w_{21} &= 0, \\ x_{33}w_{33} &= 1, \\ &\ldots\ldots\ldots; \end{aligned}$$

X est de la forme :

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ x_{21} & x_{22} & & \\ \cdots & \cdots & \ddots & \\ x_{i1} & \cdots & x_{ii} & \\ \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ x_{p1} & \cdots & \cdots & x_{pp} \end{pmatrix}$$

La relation générale étant ici

$$\sum_{\alpha=i}^{j} x_{i\alpha} w_{\alpha j} = \delta_{ij} \qquad \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}\right). \tag{35}$$

Les éléments de la fonction potentielle seront donnés par :

$$\mathcal{F}_{ij} = \sum_{\alpha} x_{\alpha i} x_{\alpha j} \lambda_{\alpha}. \tag{36}$$

Si l'on veut l'exprimer, suivant l'habitude, dans le système de coordonnées de déformation de valence R, on obtient des relations de la forme

$$F_{ij} = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha i} U_{\beta j} \mathcal{F}_{\alpha\beta}. \tag{37}$$

L'expression (29), où les x sont substitués par leurs valeurs tirées de (35), donne les coordonnées normales non normalisées en fonction des coordonnées symétriques. Pour les normaliser, il suffit de multiplier chaque ligne i de X par le coefficient N_i :

$$\xi_{ij} = x_{ij} N_i, \qquad \text{avec} \quad N_i = \left[\sum_j x_{ij}^2\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Le déplacement, correspondant à l'excitation de la vibration fondamentale ν_k, a pour composantes dans le système de coordonnées symétriques :

$$\mathcal{R}_i(\nu_k) = w_{ik}. \tag{38}$$

Ces composantes sont nulles pour $i < k$. En d'autres termes, une oscillation correspondant à la coordonnée normale Q_k, peut être décrite uniquement en fonction des coordonnées symétriques $\mathcal{R}_i$ relatives à des mouvements lents ($i \geq k$) a pour terme principal $R_k(\nu_k)$ et pour termes correctifs

$$\mathcal{R}_{k+1}(\nu_k), \ldots, \mathcal{R}_p(\nu_k).$$

Ceci nous donne l'approximation de la solution proposée : *tout se passe comme si les degrés de liberté de la molécule disparaissaient un à un, comme si elle devenait de plus en plus rigide à mesure que l'on se déplace vers les basses fréquences*, d'où le nom que nous avons donné à cette méthode.

Les éléments de la matrice X sont toujours réels, par conséquent les constantes de potentiel le sont également. Il suffit, pour le voir, de considérer la formule (26) dans laquelle tout est réel.

Dans notre hypothèse, d'après les relations (34), les coordonnées normales dépendent uniquement de G, c'est-à-dire de la structure géométrique et des masses, mais non du potentiel F. Si ce dernier était connu, ou admis par analogie avec d'autres molécules, la structure étant au contraire incertaine, il serait possible de préciser celle-ci (par exemple de choisir entre plusieurs formes plausibles), de la manière suivante : on calculerait X en utilisant (33), puis l'inverse W de X, enfin G et **B** par (32) et (12).

B permettrait sans doute d'obtenir le détail de structure recherché.

On peut évaluer facilement l'énergie de vibration correspondant à la fondamentale ν_k. Elle s'exprime en cm^{-1} par

$$E(\nu_k) = hc\nu_k. \tag{39}$$

Or on a, si χ_k est l'amplitude exacte de la coordonnée normale :

$$E(\nu_k) = \frac{1}{2}\chi_k^2 \Lambda_k = 2\pi^2 c^2 \nu_k^2 \chi_k^2. \tag{40}$$

On en déduit la valeur de χ_k :

$$\chi_k = \sqrt{\frac{h}{2\pi^2 c\nu_k}} \tag{41}$$

et les déplacements atomiques exacts :

$$\rho_i(\nu_k) = \varpi_{ik}\chi_k. \tag{42}$$

On peut avoir pour ν_k la répartition exacte de l'énergie entre les différentes coordonnées symétriques $\mathcal{R}_i(\nu_k)$ ou de déformation de valence $R_\alpha(\nu_k)$ par les relations

$$E_{ij}(\nu_k) = \rho_i(\nu_k)\mathcal{F}_{ij}\rho_j(\nu_k) = \varpi_{ik}\mathcal{F}_{ij}\varpi_{jk}\chi_k^2, \tag{43}$$

$E_{ij}(\nu_k)$ n'est différent de zéro que pour $i \leq k$ et $j \leq k$

$$E_{\alpha\beta}(\nu_k) = R_\alpha(\nu_k)\, F_{\alpha\beta}\, R_\beta(\nu_k). \tag{44}$$

Discussion. — Dans la plupart des cas, on peut trouver des coordonnées symétriques $\mathcal{R}$, combinaisons linéaires des coordonnées de déformation de valence, et représentant une bonne approximation des coordonnées normales Q; nous en verrons un exemple avec les oscillations des liaisons CH du cyclohexane, résultat qui doit pouvoir s'étendre à tous les hydrocarbures saturés. Ce fait se traduit, au cours des calculs, par la prépondérance des termes diagonaux de la matrice $\mathcal{G}$, les autres n'étant que des termes correctifs. Il en est de même de la matrice X de passage des coordonnées $\mathcal{R}$ aux coordonnées normales Q.

Cependant dans certains cas, par exemple pour les vibrations de chaînes carbonées de fréquences voisines, on discerne difficilement des mouvements atomiques assimilables à des vibrations de valence ou à des déformations angulaires pures; si l'on arrive à les mettre en évidence, on doit tenir compte de fortes interactions entre elles.

Il est impossible de se rendre compte de la valeur de l'hypothèse de la rigidité progressive des molécules, autrement que par l'étude comparative d'un grand nombre de substances. Torkington l'applique avec succès au chlorure de vinylidène et à l'éthylène, entre autres exemples. Si elle est ainsi souvent confirmée, il n'est cependant pas question d'en faire un principe, car elle est sans rapport avec la complexité réelle des phénomènes physiques. En effet, les forces intra- et intermoléculaires qui régissent les oscillations sont les résultantes d'un grand nombre d'actions d'origines diverses. On admet actuellement que la force d'une liaison dépend directement de la valeur de l'intégrale de recouvrement des orbitales des deux atomes liés [17]. Quant aux constantes d'interaction, leurs causes sont multiples : résonance quantique dans le cas des liaisons conjuguées, hybridation des orbitales électroniques pour les liaisons localisées, interactions électrostatiques entre atomes non liés, forces de Van der Waals de divers types, liaisons hydrogène, etc.

Ces questions ont fait l'objet de nombreux ouvrages, comme ceux de Bauer [1], Pauling [19], Stuart [24], Coulson, Duchesne et Manneback [3], Duchesne [5].

Dans ces conditions, nous envisagerons la solution de rigidité progressive surtout comme la méthode la moins pénible de calcul d'une série de constantes de force et d'interactions. Nous admettrons comme un fait d'expérience qu'elle conduit souvent à des valeurs correctes, et lorsque ce n'est pas le cas, nous verrons plus loin comment on peut la modifier.

4. **Application au cyclohexane.** — Nous avons admis, pour la molécule de cyclohexane, la forme en chaise, la symétrie D_{3d}, les angles tétraédriques et les distances interatomiques usuelles

$$s(\mathrm{C{-}H}) = 1{,}09\ \text{Å}, \qquad s'(\mathrm{C{-}C}) = 1{,}54\ \text{Å}.$$

La position des oscillations fondamentales, à la suite d'un examen critique approfondi, a été fixée comme l'indique le tableau I.

Tableau I.

Position des oscillations fondamentales

Modes de vibration	A_{1g}.	A_{1u}.	A_{2g}.	A_{2u}.	E_g.	E_u.
Activité	Ra (P).	int.	int.	IR (//).	Ra (D).	IR (⊥).
Vibration symétrique CH_2	2 853	–	–	2 862	2 853	2 862
» antisymétrie CH_2	2 938	–	–	2 935	2 923	2 935
» de valence C—C	802	960	–	–	1 029	862
Déformation de valence C—C—C	384	–	–	527	426	238
» » CH_2	1 443	–	–	1 453	1 443	1 453
Rotation de CH_2 dans son plan	1 157	–	–	905	1 157	1 041
» » autour de sa 1re bissectrice	–	1 350	1 350	–	1 348	1 350
» » » 2e bissectrice	–	1 260	1 260	–	1 267	1 259

Dans une première étude nous avons adopté comme fonction potentielle la forme quadratique complète des coordonnées de déformation de valence (allongement des liaisons et variation des angles valenciels). Mais un grand nombre de coefficients de cette expression ont été reconnus négligeables. Le calcul, effectué alors sur la fonction potentielle simplifiée par la méthode de la rigidité progressive exposée ci-dessus, nous a conduit aux constantes de force de la 1re colonne du tableau II.

Tableau II.

Constante d'allongement de la liaison C—H	$4{,}55.10^5$	dynes/cm		
» » » C—C	$3{,}57$	»	$4{,}5.10^5$	dynes/cm
» de déformation de l'angle H—C—H	$0{,}57\,s^2$	»		–
» » » C—C—C	$0{,}41\,s'^2$	»	$0{,}55\,s'^2$	»
» » » C—C—H	$0{,}45\,s^2$	»		–
Interaction entre deux liaisons C—C voisines : C_i—C_j sur C_i—C_k	$0{,}35$	»	$0{,}55$	–
Interaction entre deux liaisons C—C séparées par une troisième ; C_i — C_j sur C_k—C_l		–	$-0{,}45$	
Interaction entre une C—C et une C—H voisines : C_i—C_j sur C_i—H_p (H en position polaire)	$0{,}10$	»		
Interaction entre une C—C et une C—H voisines : C_i—C_j sur C_i—H_e (H en position équatoriale)	$0{,}15$	»		–
Interaction entre une C—C et un angle C—C—C adjacent : C_i—C_j sur C_j—C_i—C_k	$0{,}18\,s'$	»	$0{,}4\,s'$	»
Interaction entre deux angles C—C—C ayant C—C en commun : C_i—C_j—C_k sur C_i—C_j—C_l	$0{,}04\,s'^2$	»	$0{,}05\,s'^2$	»
Interaction entre un angle H—C—H et un angle C—C—H ayant C—H en commun : H_p—C_i—H_π snr C_j—C_i—H_p	$0{,}28\,s^2$	»		–

Un examen critique de ces valeurs, par rapport à celles qui ont été publiées pour des hydrocarbures plus simples, étudiés d'une manière approfondie, montre que les constantes de force CH, et de déformation CH_2, sont tout à fait normales, la constante de déformation C—C—H se montre correcte, mais la constante de déformation C—C—C et surtout la constante de force C—C apparaissent comme beaucoup plus faibles que les valeurs attendues (0,7 et 4,5 à 5.10^5 dynes/cm) pour les hydrocarbures saturés normaux, auxquels appartient le cyclohexane. Avant de conclure à un abaissement aussi important de la constante de liaison C—C, comme le font Ramsay et Sutherland [20], il était nécessaire d'étudier si le désaccord ne provenait pas des approximations faites, c'est-à-dire des formes données, pour W et X, par les équations (34) et (35).

Nous avons donc introduit un terme d'interaction supplémentaire entre l'allongement des liaisons C—C du cycle et la déformation angulaire C—C—C. Dans ce but, nous remplaçons W calculé par les relations (34), par la matrice $\overline{W}$:

$$\overline{W} = WT \qquad (49)$$

T étant de la forme

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & 1 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ & & 1 & 0 & 0 \\ & & 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \cdots & 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{bmatrix}$$

$\overline{W}$ devra donc vérifier la formule

$$\mathcal{G} = \overline{W}\,\overline{W}' = WTT'W' \qquad (50)$$

Si l'on définit $\overline{X}$ par

$$\overline{X} = T'X, \qquad (51)$$

les nouvelles constantes de force s'obtiendront par la relation

$$\overline{\mathcal{F}} = \overline{X}'\Lambda\overline{X} = X'T\Lambda T'X. \qquad (52)$$

La comparaison des équations correspondant aux différents modes de vibration nous a conduit à une solution unique et acceptable pour les constantes relatives au cycle.

Nous la reproduisons dans la 2e colonne du tableau II.

Le principal résultat de cette étude est de montrer que la *constante de liaison* C—C *du cyclohexane a une valeur comparable à celles des carbures saturés étudiés jusqu'à présent. Il en est de même des autres constantes. Si ces valeurs correctes ont été obtenues, c'est parce que nous avons considéré un potentiel suffisamment complet.* Remarquons que les constantes d'interaction de deux liaisons C—C sont positives ou négatives suivant que ces deux liaisons sont adjacentes ou séparées par une autre. Duchesne [5] obtient un résultat identique pour les systèmes de liaisons conjuguées, comme la cyanamide et le cycle benzénique ; il en donne une explication, qui d'ailleurs est indépendante de la présence d'électrons π et semble tout aussi valable pour une chaîne saturée, puisqu'il suffit de remarquer que, lorsque la longueur d'une liaison augmente, son ordre s'abaisse. Le même

TABLEAU III.

Constantes (en 10^5 dynes/cm).	C_6H_{12}.	Éthane.			Propane.	n-butane.	
Force de liaison C—H	4,54	–	–	5,15	4,99	4,99	
» C—C	4,5	4,50	4,53	4,47	4,47	4,47	
Déformation angulaire H–C–H	0,56 s^2	–	–	0,45 s^2	–	–	–
» C—C—C	0,55 s'^2	–	–	–	0,70 s'^2	0,70 s'^2	–
» C—C—H	0,45 s^2	–	–	0,58 s^2	–	–	–
Intéraction $C_0—C_1/C_1—C_2$	0,55	–	–	–	–	–	> 0
» $C_0—C_1/C_2—C_3$	—0,45	–	–	–	–	–	< 0
» $C_0—C_1/C_0—C_1—C_2$	0,4 s'^2	–	–	–	–	–	> 0
Références		[23]	[16]	[8]	[8]	[8]	[5]

auteur note le signe positif de certaines interactions liaison-angle. C'est ici le cas de l'interaction entre un angle C—C—C et un côté de l'angle.

Le tableau III donne une comparaison des différentes constantes calculées dans des cas similaires.

Un autre résultat intéressant a été d'apprécier la valeur de l'hypothèse des molécules semi-rigides, tout au moins dans le cas du cyclohexane. Bien que relativement simple, elle se présente comme la seule méthode générale proposée jusqu'à présent. Elle nous est donc apparue une étape indispensable et souvent suffisante dans les calculs de potentiel. Mais il est nécessaire de comparer ses résultats avec les valeurs attendues pour les constantes principales et de vérifier que les nombreuses constantes d'interaction prévues négligeables, le sont effectivement. Lorsqu'il y a divergence grave, la méthode des matrices T que nous proposons, permet d'étudier si des corrections sont possibles. Dans le cas d'équations du second degré, elle équivaut à celle que plusieurs auteurs ont proposée [10], [26], mais on peut aborder les équations de degré quelconque et introduire exactement les interactions désirées.

Grâce à ces moyens de calcul, il semble possible d'envisager, sinon une évaluation précise des champs de force moléculaires, du moins une comparaison très profitable des constantes de nombreuses substances, avec l'espoir de les concilier entre elles et de les relier aux propriétés chimiques.

Ces études ont été effectuées au Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, dans le service de M. Jean Lecomte, directeur de Recherches au C. N. R. S., à qui nous exprimons notre reconnaissance pour les conseils judicieux et l'aide constante qu'il nous a apportés. Nous remercions également M. le Professeur J. Cabannes, qui nous y a accueilli, ainsi que la Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Péchiney, en la personne de M. M. Fréjacques, chef du Service des Recherches, grâce à qui nous avons pu entreprendre ce travail.

Manuscrit reçu le 29 décembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BAUER E. — Théorique quantique de la valence. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 293.

[2] CARTER G. K. et KRON G. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 32.

[3] COULSON C. A., DUCHESNE J. et MANNEBACK C. — Volume Comm. V. Henri, Liége, 1948.

[4] DENNISON D. M. — *Rev. Mod. Physics*, 1940, **12**, 175.

[5] DUCHESNE J. — Contribution à l'étude des relations entre les forces interatomiques et la structure électronique des molécules polyatomiques, Bruxelles, 1952.

[6] DUCHESNE J. et BURNELLE L. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1191.

[7] ELIACHEVITCH M. A. — *C. R. Acad. Sc.*, U. R. S. S., 1940, **28**, 604.

[8] ELIACHEVITCH M. A. et STEPANOV B. — *C. R. Acad. Sc.*, U. R. S. S., 1941, **32**, 481.

[9] FROST A. A. et TAMRES M. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 383.

[10] GLOCKLER G. et TUNG Y. Y. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 388.

[11] HALVERSON F. — *Rev. Mod. Physics*, 1947, **19**, 87.

[12] HERZBERG G. — Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New-York, 1945.

[13] KILPATRICK J. E. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 749.

[14] KRON G. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 19.

[15] LARNAUDIE M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1292, et 1951, **232**, 316.

[16] LINNETT J. W. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 91.

[17] MACCOLL A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 369.

[18] NIELSEN J. R. et BERRYMAN L. H. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 659.

[19] PAULING L. — The Nature of the Chemical Bond, 1940.

[20] RAMSAY D. A. et SUTHERLAND G. B. B. M. — *Proc. Roy Soc. London*, 1947, **190**, 245.

[21] ROSENTHAL J. E. et MURPHY G. M. — *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 317.

[22] SPONER H. et TELLER E. — *Rev. Mod. Physics*, 1941, **13**, 75.

[23] STITT F. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 297.

[24] STUART H. A. — Molekulstruktur, Berlin, 1934.

[25] TAYLOR W. J. et PITZER K. S. — *Bur. Standards J. Research*, 1947, **38**, 1.

[26] TORKINGTON P. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 357.

[27] TORKINGTON P. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1026.

[28] UREY H. C. et BRADLEY C. A. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1969.

[29] WILSON E. B. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1047; 1941, **9**, 76.

[30] WILSON E. B. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 736.

LETTRES A LA RÉDACTION

REMARQUES A PROPOS DE L'ARTICLE « SPECTROMÈTRE A RÉSEAUX A ÉCHELETTE DANS L'INFRAROUGE ENTRE 0,9 ET 3 μ » [1]

Par MM. Pierre JACQUINOT et Georges HEPNER.

Dans un récent article de l'un de nous [1], une comparaison a été faite entre la luminosité du montage de Pfund et celle du montage de Finkelstein [2] qui permet d'utiliser constamment un réseau dans le « blaze » tout en maintenant fixes les fentes d'entrée et de sortie. Le principal argument invoqué contre le second montage était l'effet de l'inclinaison du faisceau sur « l'intensité » du faisceau. En réalité, les conclusions de cet article doivent être remises en question pour plusieurs raisons :

1° On y tient compte de l'effet d'inclinaison au moyen de la formule (3e page, 1re formule) :

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{\cos^2\alpha}{\cos^2\alpha_{\min}}\right)C.$$

Or l'inclinaison du réseau a bien pour effet de réduire la largeur des faisceaux, mais seulement dans le rapport $\frac{\cos\alpha}{\cos\alpha_{\min}}$.

2° En réalité cette réduction de largeur n'affecte la valeur du flux donné par le spectromètre que si l'on suppose des largeurs de fentes identiques dans tous les cas. Or l'on sait que la dispersion $\frac{d\beta}{d\lambda}$ d'un réseau dépend de l'angle de diffraction β et que la valeur de cette dispersion ramenée à la fente d'entrée dépend de l'angle d'incidence.

Donc si l'on modifie ces angles à *largeurs de fentes constantes* la largeur de la bande spectrale transmise par le spectromètre est modifiée. Il est bien évident qu'une comparaison de luminosité entre deux montages ne peut se faire qu'à égalité de largeur de bande, donc de résolution. On doit donc dans chaque cas choisir des largeurs de fentes telles que le pouvoir de résolution soit le même.

La dispersion, ramenée à la fente d'entrée étant

$$\frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{m}{a\cos\alpha} \quad (^1),$$

la largeur angulaire de fente correspondant à une largeur de bande passante $\delta\lambda$ est

$$\alpha = \frac{d\alpha}{d\lambda}\,\delta\lambda, \qquad \text{soit} \quad \varepsilon = \frac{m}{a\cos\alpha}\,\delta\lambda.$$

(1) Les notations sont celles de l'article cité.

La largeur L du faisceau étant par ailleurs proportionnelle à $\cos\alpha$, le flux incident proportionnel à εL ne dépend pas de α, mais seulement de $\delta\lambda$. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de l'effet d'inclinaison si la comparaison entre les deux montages se fait, comme il se doit, à égalité de pouvoir de résolution.

La seule différence entre les deux montages est donc que l'on utilise constamment le « blaze » avec le montage de Finkelstein, alors qu'il n'en est pas ainsi avec le montage de Pfund. La comparaison est donc en faveur de montage de Finkelstein dans la mesure où l'on peut encore appliquer la théorie simplifiée de la concentration lorsque le faisceau incident et le faisceau diffracté font entre eux un angle important (2).

(2) Un article paraîtra prochainement sur cette question.

Manuscrit reçu le 15 mars 1954.

[1] HEPNER G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 717.
[2] FINKELSTEIN N. A. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 179.

FILTRES POUR L'INFRAROUGE LOINTAIN ET SPECTRES DES MÉTHYLAMINES DE 30 A 43 μ

Par M. Armand HADNI,
Laboratoire Recherches Physiques, Sorbonne.

Des filtres coupant l'infrarouge proche et laissant passer l'infrarouge lointain sont indispensables pour l'utilisation des spectromètres à réseau. On montre, par exemple [1], en appliquant la loi de Planck à un corps noir à 1 300° C, qu'avec un réseau « echelette » gravé pour concentrer dans le spectre du premier ordre les radiations voisines de 50 μ, l'énergie parasite apportée sur la fente de sortie par les spectres d'ordre supérieur est environ 20 000 fois plus importante que celle apportée par les grandes longueurs d'ondes qui nous intéressent.

Les moyens classiques que nous avons employés jusqu'à présent : réflexion sur un miroir dépoli et modulation sélective de l'infrarouge lointain, ont été utilisables jusqu'à 30 μ [2]. Ils se montrèrent insuffisants au delà. L'amplificateur était saturé par les courtes longueurs d'ondes avant que l'on ait pu suffisamment augmenter son gain pour mesurer convenablement la faible partie des élongations propre à l'infrarouge lointain.

Nous avons trouvé une solution très satisfaisante par l'emploi de filtres de Christiansen où le rôle du

liquide interstitiel est joué par l'air lui-même. Ces filtres sont donc transparents dans les régions du spectre où l'indice de réfraction de la matière dispersée dans l'air est voisin de 1. On résumera leur principe en remarquant que les radiations de ces domaines se propagent en ligne droite dans le filtre, sans réflexion ni réfraction. Les pertes s'y réduisent donc à l'absorption de la matière. Les autres radiations, au contraire, sont réfractées et réfléchies dans toutes les directions pourvu que leur longueur d'onde soit inférieure à la dimension des particules. Deux substances se présentent immédiatement pour la région 30-43 μ : NaCl et KCl. Leurs indices deviennent égaux à 1 vers 32 et 37 μ et restent assez longtemps voisins de 1, n'atteignant 1,2 qu'à 27 et 30 μ respectivement.

Cette solution, préconisée par Barnes en 1936 [3], n'avait jamais été utilisée et, dans la littérature récente, seul J. Lecomte rappelle ses possibilités [4]. Pourtant l'introduction de matières plastiques transparentes dans l'infrarouge lointain, devait faciliter la préparation de ces filtres en fournissant un support aux grains qui doivent disperser par réfraction les radiations parasites. Nous avons utilisé des films très minces en polyéthylène, transmettant plus de 85 pour 100 vers 30 μ. Suivant la grosseur des particules cristallines et le nombre de couches que l'on dépose, on réalise des filtres ayant soit les caractéristiques décrites par Barnes : bande passante étroite, mais transmission assez faible (40 à 50 pour 100 au maximum), soit au contraire bande large et transmission élevée.

Ce sont ces derniers qui conviennent le mieux pour un spectrographe à réseau. Ils laissent encore passer un peu de lumière parasite, mais un même filtre peut être employé dans un domaine s'étendant sur plus de 10 μ. Ils sont d'autant plus pratiques dans ce cas que l'on peut utiliser comme support, les parois mêmes de la cuve interposée sur le trajet lumineux. La transmission n'est pas diminuée par des réflexions sur de nouvelles feuilles de polythène et deux filtres ainsi séparés sont plus efficaces qu'un seul d'épaisseur double.

Nous avons ainsi préparé un filtre double au KCl qui fait perdre moins de 35 pour 100 de l'énergie contenue dans le spectre du premier ordre entre 30 et 43 μ et qui élimine, dans ce domaine, 70 pour 100 environ de la lumière parasite apportée par les spectres d'ordre supérieur.

Nous l'avons utilisé pour l'étude de la structure fine de l'absorption de l'alcool méthylique [2] et des méthylamines entre 30 et 43 μ. Pour celles-ci, les maxima d'absorption semblent situés à 336, 233,6 et 269,5 cm^{-1}, respectivement pour les tri-, di- et mono-méthylamines. Cette dernière fréquence est vraisemblablement due à la vibration de torsion du groupement CH_3 par rapport au groupement NH_2. Plyler, après avoir étudié le spectre de 1 à 20 μ seulement, pensait pouvoir la situer à 620 cm^{-1} [5]. Nous espérons raccorder ces deux études en prolongeant notre spectre de 30 à 20 μ. Nous pourrons alors interpréter l'ensemble des bandes avec plus de certitude.

Manuscrit reçu le 9 mars 1954.

[1] Oetjen R. A. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 559.
[2] Hadni A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1761; 1954, **238**, 573.
[3] Barnes R. B. et Bonner L. G. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 732.
[4] Lecomte J. — Le rayonnement infrarouge. Gauthier-Villars, Paris, 1948.
[5] Cleaves A. P. et Plyler E. K. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 563.

L'APPROCHE A LA SATURATION DE LA MAGNÉTOSTRICTION

Par M. Louis Néel.

La loi d'approche à la saturation de la magnétostriction longitudinale λ d'un corps ferromagnétique cubique polycristallin a été étudiée par Schlechtweg [1] qui a montré que le premier terme du développement en série était un terme en $\frac{1}{H}$. Récemment, Lee a calculé [2] le terme suivant en $\frac{1}{H^2}$, terme qui subsiste seul dans le cas d'une magnétostriction isotrope. En prenant comme point de départ l'existence d'une énergie magnétocristalline F_m donnée par

$$F_m = K(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$$

et suivant la voie indiquée par Becker [3] dans l'étude de l'approche à la saturation de l'aimantation, Lee montre que la loi d'approche à la saturation de la magnétostriction longitudinale d'un monocristal aimanté suivant une direction de cosinus directeurs α_1, α_2, α_3 (rapportés aux axes quaternaires choisis comme axes de coordonnées) s'écrit

$$\lambda = \frac{3}{2}(\lambda_{100} - \lambda_{111})\Big[S_4 - \frac{1}{3} + 2\rho(S_6 - S_4^2) + \rho^2(7S_8 - 17S_4S_6 + 10S_4^3)\Big] + \lambda_{111}\Big[1 - \frac{3}{2}\rho^2(S_6 - S_4^2)\Big]. \quad (1)$$

Dans cette formule, on a posé

$$\rho = \frac{K}{HJ}, \qquad S_n = \alpha_1^n + \alpha_2^n + \alpha_3^n.$$

tandis que λ_{100} et λ_{111} désignent la magnétostriction à saturation suivant les axes quaternaire et ternaire; J est l'aimantation spontanée, H le champ magnétique. En faisant la moyenne pour toutes les directions de l'espace, il trouve ensuite, pour un ensemble de cristallites orientés au hasard, la loi d'approche suivante :

$$\lambda = \frac{2\lambda_{100} + 3\lambda_{111}}{5} + (\lambda_{100} - \lambda_{111})\Big[\frac{8}{5.7}\rho - \frac{32}{7.11.13}\rho^2\Big] - \lambda_{111}\frac{8}{5.7}\rho^2 + \ldots \quad (2)$$

Cette expression (2) ne s'applique qu'à des cris-

tallites indépendants. On sait d'ailleurs [4], [5] que dans le cas de l'approche à la saturation de l'aimantation, on tient compte des interactions entre les cristallites en multipliant le terme en $\frac{1}{H^2}$ de la loi d'approche relative aux cristallites indépendants par un certain coefficient $\frac{G}{2}$, plus petit que l'unité. Pour tenir compte des interactions, Lee propose donc de remplacer H dans l'expression (2) par un champ interne H' relié au champ appliqué H par la relation

$$\left(\frac{H}{H'}\right)^2 = \frac{G}{2}.$$

Il me semble préférable d'effectuer la correction d'interactions en multipliant par $\frac{G}{2}$ l'ensemble des termes en ρ et en ρ^2 de l'équation (2). Cette manière de procéder peut se justifier par l'examen de la méthode [5] que nous avons utilisée autrefois pour résoudre le problème des interactions. Au voisinage de la saturation, un ensemble de N moments atomiques possède $2N$ degrés de liberté d'oscillation. Par une combinaison linéaire convenable de ces degrés de liberté, on peut obtenir un système équivalent comprenant aussi $2N$ termes, mais qui peuvent se séparer en deux groupes de N termes chacun, possédant les propriétés suivantes. Dans le premier groupe, la divergence du vecteur représentant les variations de l'aimantation est nulle : les oscillations ne font donc pas apparaître de champs de dispersion et peuvent ainsi se produire librement. Dans le second groupe, au contraire, la divergence n'est pas nulle de sorte que les oscillations des moments atomiques donnent naissance à un champ magnétique, avec une grande augmentation de l'énergie potentielle : pratiquement, l'amplitude de telles oscillations ne peut être que faible. Dans un large domaine de champs, tout se passe donc comme si la moitié des degrés de liberté était bloquée : la présence des interactions divise donc par deux les écarts à la saturation. Effectivement, le calcul montre [5] que, dans le domaine de champs qui nous intéresse, $\frac{G}{2}$ est toujours voisin de $\frac{1}{2}$. Évidemment, ce raisonnement doit s'appliquer aussi bien à la magnétostriction qu'à l'aimantation. Pratiquement, la correction nécessaire s'obtiendra ainsi en première approximation en multipliant par $\frac{1}{2}$ l'ensemble des termes en ρ et en ρ^2 de l'équation (2).

Nous avons comparé à l'expérience les résultats théoriques ainsi obtenus, dans le cas du fer et du nickel. Pour le fer, nous avons adopté :

$$K = -5.10^5 \text{ ergs/cm}^3, \qquad \lambda_{100} = 20.10^{-6},$$
$$\lambda_{111} = -20.10^{-6}, \qquad J = 1\,700 \text{ u. é. m.}$$

Pour le nickel, nous avons pris :

$$K = 5.1.10^4 \text{ ergs/cm}^3, \qquad \lambda_{100} = -54.10^{-6},$$
$$\lambda_{111} = -27.10^{-6}, \qquad J = 470.$$

En ce qui concerne les résultats expérimentaux, nous avons utilisé dans le cas du nickel d'excellentes mesures de Lee [6] ainsi que la représentation adoptée par lui où $\frac{d\lambda}{dH}$ est porté en fonction de $\frac{1}{H^3}$. Pour le fer,

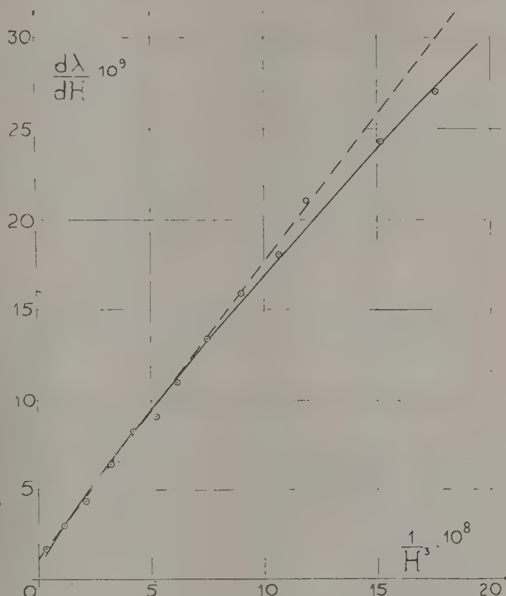


Fig. 1. — Approche à la saturation de la magnétostriction longitudinale du nickel.

Les cercles correspondent aux points expérimentaux de Lee; la droite en pointillé est celle que Lee avait tracée pour représenter ses expériences. La courbe en trait plein correspond à la formule théorique du texte avec un facteur de correction égal à $\frac{1}{2}$.

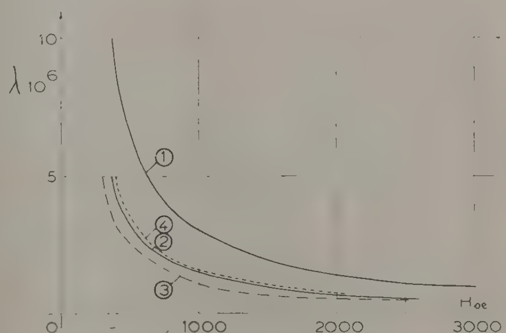


Fig. 2. — Approche à la saturation de la magnétostriction longitudinale du fer.

1. Courbe théorique sans facteur de correction d'interactions;
2. Courbe théorique avec un facteur de correction égal à $\frac{1}{2}$; 3. Résultats expérimentaux de Weil et Reichel;
4. Résultats expérimentaux de Kornetzki.

nous avons utilisé des résultats de Kornetzki [7], corrigés du champ démagnétisant ($N = 0{,}135$) et du terme de volume proportionnel au champ, ainsi que

ceux de Weil et Reichel [8] obtenus à Grenoble par la méthode des jauges à résistance. Les figures 1 et 2 montrent que l'accord de la théorie avec l'expérience est satisfaisant. En particulier, dans le cas du fer, nous avons également représenté (courbe 2, *fig.* 1) la courbe théorique obtenue sans faire la correction d'interactions : elle est beaucoup moins satisfaisante que la courbe corrigée. Ce serait encore plus frappant dans le cas du nickel.

Ces résultats font également ressortir que, dans les champs élevés, l'allure des variations de la magnétostriction s'interprète facilement par les théories existantes et ne semble pas présenter d'anomalies.

Manuscrit reçu le 24 février 1954.

[1] Rüdiger O. et Schlechtweg H. — *Ann. Physik*, 1941, **39**, 1 et 1942, **41**, n° 2; *Techn. Mitteilungen Krupp, Forschungberichte*, 1941, **4**, 1 et 1942, **5**, 87.
[2] Lee E. W. — Communication personnelle. *Proc. Phys. Soc.*, sous presse.
[3] Becker R. et Döring W. — Ferromagnetismus, Springer, Berlin, 1939.
[4] Holstein T. et Primakoff H. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 388.
[5] Néel L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, 814; *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 193.
[6] Lee E. W. — *Proc. Phys. Soc.*, B, 1952, **65**, 162.
[7] Kornetzki M. — *Z. Physik*, 1933, **87**, 560.
[8] Weil L. et Reichel K. — *Comm. Soc. franç. Physique*, Grenoble, 11 février 1954. *J. Physique Rad.*, 1954, **15**.

INDUCTION NUCLÉAIRE EN CHAMP ALTERNATIF

Par C. Manus, R. Mercier,
École Polytechnique de l'Université de Lausanne,

G. J. Béné, P. M. Denis et C. R. Extermann,
Institut de Physique, Université de Genève.

Le dispositif classique d'observation directe de la résonance magnétique nucléaire comprend, outre le système radioélectrique d'émission et de réception du signal RF, un champ constant qui fixe la fréquence de Larmor et un balayage, généralement de basse fréquence et de faible amplitude.

A l'aide d'un dispositif réalisé par l'un de nous (C. M.), nous avons observé la résonance magnétique des protons sans champ constant avec un champ alternatif à 50 c/s, d'amplitude suffisante pour traverser quatre fois par période la valeur de résonance correspondant à la fréquence du dispositif RF. Deux des signaux obtenus correspondent aux valeurs positives du champ magnétique et les deux autres aux valeurs négatives.

Ce résultat a nécessité :

1° L'abaissement de la fréquence de Larmor des protons pour l'amener à une valeur correspondant aux champs aisément accessibles à l'aide d'un générateur de faible puissance. Nous avons ainsi observé la résonance des protons à la fréquence de 350 kc/s.

2° La construction de bobines d'Helmholtz dépourvues de toute pièce métallique pour éviter tout effet d'induction.

3° Une étude préalable des conditions de relaxation du système, la vitesse de passage et l'absence de toute polarisation nucléaire influant très fortement sur l'amplitude et la forme du signal.

Le résultat obtenu se prête remarquablement à un exposé synthétique des caractères particuliers de l'induction nucléaire et des effets de relaxation.

1. On observe en effet que, pour le même noyau, si le champ magnétique change de sens, le signal est renversé.

On a ainsi directement la preuve de l'effet directionnel de la méthode de Bloch qui, à l'instar de celle de Purcell, permet de connaître le signe relatif de deux moments nucléaires dans le même champ magnétique ou de deux champs magnétiques avec le même noyau.

2. La variation du courant d'alimentation des bobines modifie considérablement de manière mesurable la vitesse de passage à la résonance. Il est ainsi facile de montrer les variations d'aspect du signal suivant les valeurs de la vitesse de passage et des temps de relaxation.

3. L'extinction ou l'apparition du signal lorsque la valeur de crête du champ alternatif est égale à la valeur de résonance est mesurable avec une précision donnée par la largeur de la raie de résonance. On a ainsi étendu l'emploi de la résonance nucléaire à la mesure et à la comparaison des champs et des courants alternatifs.

Signalons l'application possible de ce dispositif à la mesure du champ magnétique terrestre par une méthode de zéro. Le champ effectif à l'emplacement du noyau est, en effet, la résultante du champ alternatif et de la composante du champ terrestre suivant l'axe du système. Si ce dernier n'a pas été compensé exactement, les quatre signaux de résonance n'apparaîtront pas simultanément mais par groupes de deux. On observe d'abord : les signaux pour lesquels les deux champs sont parallèles, puis, pour une valeur un peu plus élevée du courant alternatif d'alimentation, les deux signaux pour lesquels les champs sont antiparallèles. La variation de courant qui sépare l'apparition des deux groupes de signaux, dont la précision est donnée par la finesse des résonances, peut être mesurée à l'aide d'un pont et l'on en déduit, en valeur absolue, la composante du champ terrestre suivant l'axe du système.

Manuscrit reçu le 17 février 1954.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉLECTRONS DE L'ATOME RÉSIDUEL ÉJECTÉS DE LEURS ORBITES LORS DE LA DÉSINTÉGRATION DE ^{32}P

Par Georges Charpak et Francis Suzor,
Laboratoire de Chimie nucléaire, Collège de France.

L'étude des rayonnements émis simultanément avec la particule β lors de la désintégration du ^{32}P a été faite avec deux compteurs 2 π accolés dont on étudiait les impulsions en coïncidence [1].

1. Les deux compteurs fonctionnent en Geiger. — Dans une récente Note [1], nous avons indiqué l'existence d'un spectre d'électrons d'énergie moyenne 30 keV associé aux β du ^{32}P dans un cas sur 100. Ce résultat tenait compte de certains phénomènes donnant des coïncidences parasites, et en particulier des électrons secondaires éjectés par les rayons β dans les écrans placés contre ou au voisinage de la source. Les coïncidences parasites entre les deux compteurs 2π, dues à cet effet, diminuent rapidement lorsque l'écran s'éloigne de la source, pour devenir négligeables à une distance d'environ 1,5 mm dans notre dispositif. Cependant un examen au microscope nous a montré la présence dans la source de cristaux pouvant atteindre 5 à 10 μ. Afin d'éliminer les électrons secondaires éjectés dans la matière même de la source, nous avons préparé par projection thermique dans le vide des sources de ^{32}P sur une feuille de matière plastique LC 600 aluminisée, d'une masse superficielle totale d'environ 20 μ g/cm².

Nous avons alors constaté que le spectre des électrons mentionnés ci-dessus est modifié et reprend le même aspect lorsque l'on place contre la source une feuille de l'ordre de 0,5 mg/cm² d'aluminium, ce qui est en accord avec la dimension des cristaux observés au microscope et ce qui prouve que nous avions sous-estimé les électrons projetés dans les atomes voisins de la source.

Malgré que nous n'ayons pas la certitude d'avoir totalement éliminé ce dernier effet, l'étude en compteur Geiger avec la source sans matière préparée par projection thermique montre qu'il y a environ sur 1 000 rayons β, (3 ± 1) électrons associés qui peuvent franchir 0,17 mg/cm² d'aluminium et qui sont ensuite absorbés de moitié dans 0,2 mg/cm² d'aluminium.

2. Les deux compteurs fonctionnent en proportionnel. — Les compteurs 2π sont les mêmes que dans le travail précédent. Nous avons utilisé deux amplificateurs de bande passante 10 Mc construits par MM. Langevin et Reid ainsi qu'un sélecteur de coïncidences de temps de résolution :

$$\tau = 2,7.10^{-7} \text{ s}.$$

La courbe de la figure 1 montre la résolution en énergie de l'appareil. Cette résolution n'est pas très bonne pour les raisons suivantes : 1° forme inadéquate des compteurs; 2° nous avons utilisé un mélange gazeux d'argon (70 cm de mercure) et CO_2 (3 cm de mercure) sans purification spéciale. Ceci nous a permis cependant de travailler avec des taux de comptage de 120 000 c/m, ce qui est nécessaire pour étudier un phénomène peu fréquent.

Nous avons laissé fixe l'amplification d'un des compteurs et avons fait varier celle du deuxième. La variation du nombre des coïncidences nous a permis d'obtenir le *spectre intégral* des impulsions associées aux β du ^{32}P, c'est-à-dire les impulsions dont l'énergie est supérieure à un certain seuil. Parmi les corrections que nous avons dû effectuer, la plus importante, variable d'ailleurs suivant les expériences, a été celle relative au « Bremsstrahlung interne ». A côté d'un fond de rayonnement de 2 pour 1 000 environ capable de franchir une feuille de 0,2 mg/cm² d'aluminium, fond en bon accord avec les résultats obtenus en Geiger, on constate que dans cinq cas pour 1 000 il y a des électrons associés aux β dont l'énergie est supérieure à 5 keV et dont les théories de Migdal, Feinberg, etc. [2] ne peuvent rendre

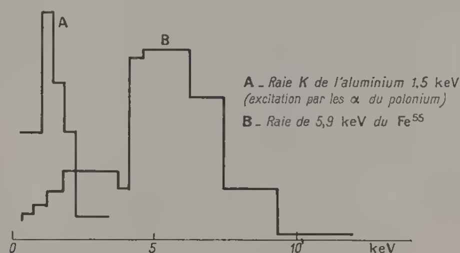


Fig. 1.

compte. Entre 0,5 et 5 keV les résultats sont en bon accord avec la théorie. La courbe de la figure 2, en pointillé, a été calculée en supposant une résolution parfaite en énergie et en admettant les résultats indiqués ci-dessous des théories que nous venons de citer et un calcul plus précis fait par Levinger, à partir des fonctions de Hartree du chlore :

1° Pour 2,8 électrons β sur 1 000, émission simultanée d'un électron Auger de 2 keV et d'un électron éjecté de la couche *K* d'énergie variable;

2° Pour un électron β sur 1 000, émission d'un électron Auger de 2 keV (électron de la couche *K* éjecté sur un niveau lié);

3° Émission, simultanément avec certains électrons β, d'un électron éjecté de la couche *L*. (Nous

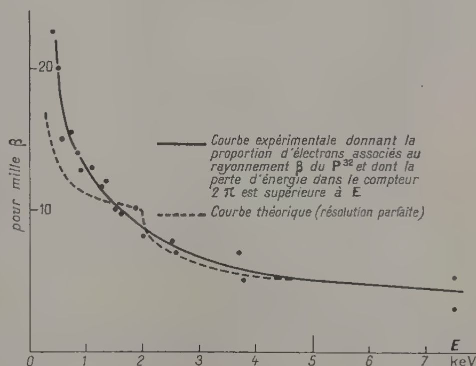


Fig. 2.

avons négligé l'émission des photons *K* à cause de la faible valeur du rapport de fluorescence.)

Les électrons associés au rayonnement β (5 pour 1 000) dont l'énergie est comprise entre 5 et 20 keV sont peut-être les rayons δ projetés dans le gaz du compteur (argon à la pression atmosphérique). Toutefois, en travaillant avec une pression plus basse (10 cm de mercure), nous avons obtenu sensi-

blement les mêmes résultats. (Un rapport détaillé sur ce travail paraîtra ultérieurement.)

Manuscrit reçu le 6 mars 1954.

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 481; *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 1.
[2] Migdal A. — *J. Physique*, U. R. S. S., 1941, **4**, 449.
Feenberg E. L. — *J. Physique*, U. R. S. S., 1941, **4**, 424.
Levinger J. S. — *Thèse*, U. S. A.
Benoist-Geutal P. — *Thèse*, Paris.

ÉTUDE DE LA RADIOACTIVITÉ DE $^{109}_{46}$Pd

Par Jean Moreau,
Centre d'Études nucléaires (Saclay),
Service de Physique nucléaire.

Le palladium bombardé par neutrons thermiques donne principalement une activité de 13,6 h que Rall [1] attribua à $^{109}_{46}$Pd. Les expériences [2] à la chambre de Wilson et par absorption montraient qu'à cette activité correspondait un spectre β^- d'énergie maximum voisine de 1 000 keV; aucun rayonnement γ accompagnant la décroissance ne fut observé.

L'étude de la désintégration fut reprise alors par la méthode spectrométrique par K. Siegbahn et collaborateurs [3]. Ils trouvèrent un spectre simple d'énergie maximum 950 keV et le γ de 87 keV de $^{109}_{47}$Ag* fortement converti, la source employée était assez épaisse.

Nous avons étudié la radioactivité de $^{109}_{46}$Pd à l'aide du spectromètre β solénoïdal [4] du Centre d'Études nucléaires de Saclay. La source obtenue par évaporation thermique de palladium spectroscopiquement pur sur support de formvar avait une épaisseur d'environ 200 μg/cm² et un diamètre de 10 mm. Elle fut exposée au flux de neutrons thermiques de la pile de Châtillon.

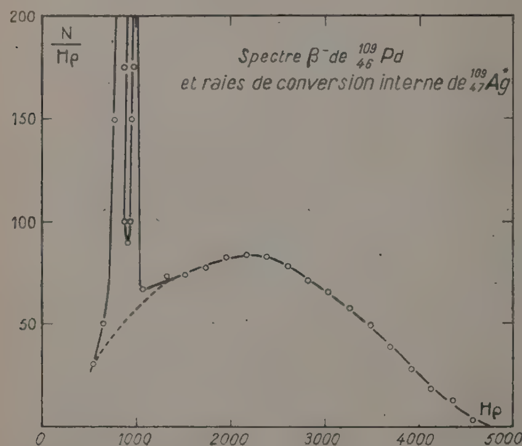


Fig. 1.

Le spectre β est représenté figure 1. Il a été obtenu en retranchant les activités peu intenses de longue période; le pouvoir séparateur utilisé était de 2 pour 100. Un diagramme de Fermi (*fig.* 2) montre que le spectre est simple et nous trouvons pour l'énergie maximum :

$$E_0 = 1\,020 \pm 5 \text{ keV}.$$

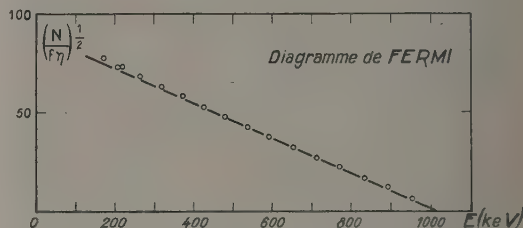


Fig. 2.

Le log *ft* correspondant est de 6,1 et le diagramme de Fermi est linéaire.

Les raies électroniques représentées dans la figure 1 et dans la figure 3 à une échelle différente correspondent aux conversions internes K et $L + M$ du γ émis par $^{109}_{47}$Ag* (39 s). Par ces raies, nous déterminons l'énergie de ce γ :

$$E_\gamma = 87,7 \pm 0,2 \text{ keV}.$$

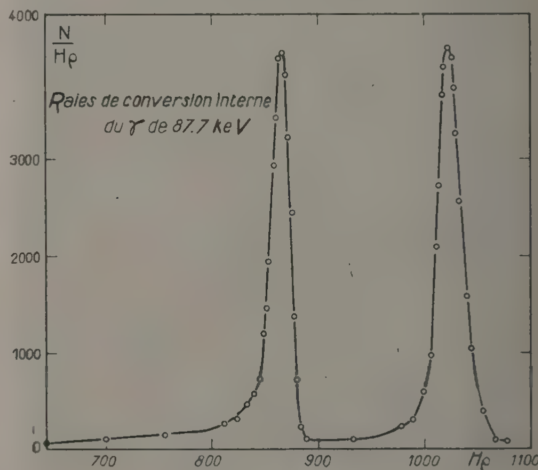


Fig. 3.

Le compteur Geiger-Müller était muni d'une fenêtre mince et l'on peut déduire, sans correction, la valeur du rapport $\frac{K}{L+M+N}$ par une mesure d'intensité des raies. Nous trouvons

$$\frac{K}{L+M+N} = 0,84.$$

Les raies L, M, N ne sont pas séparées mais, en

admettant pour la raie L une forme identique à celle de la raie K, il est possible d'estimer le rapport $\frac{K}{M+N}$, ce qui permet de déterminer $\frac{K}{L}$:

$$\frac{K}{L} = 0{,}97.$$

Les valeurs de la période, du coefficient de conversion total et du rapport $\frac{K}{L}$ indiquaient une transition E 3 [5]; la valeur 0,97 du rapport $\frac{K}{L}$ est en bon accord avec la valeur donnée par la courbe expérimentale de Goldhaber et Sunyar [6].

Le coefficient de conversion total α obtenu par comparaison des intensités des raies et du spectre continu est de l'ordre de 14, valeur inférieure à celle obtenue par extrapolation des valeurs de la table de Rose pour une transition E 3.

Manuscrit reçu le 26 février 1954.

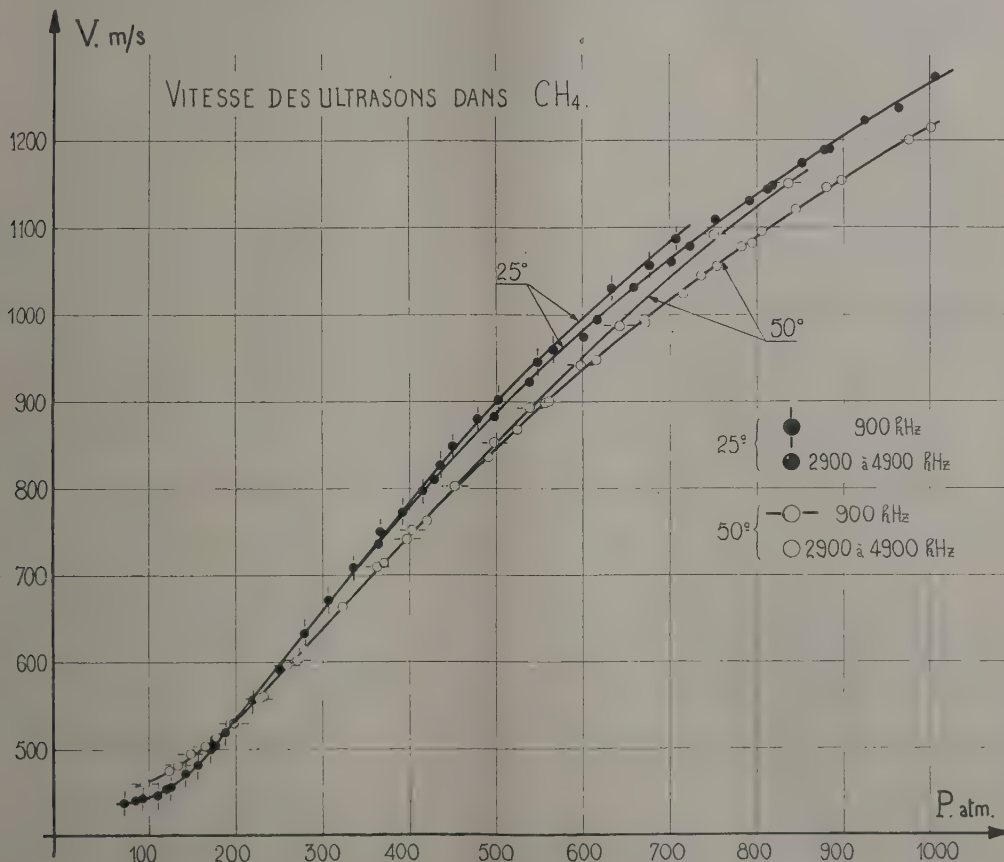
[1] RALL W. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 112.
[2] SEABORG G. T. et PERLMAN I. — Tables of Isotopes. *Rev. mod. Physics*, 1948, **20**, 585.
[3] SIEGBAHN K., KONDAIAH E. et JOHANSSON S. — *Nature*, 1949, **164**, 405.
[4] BRETONNEAU P. et MOREAU J. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 25.
[5] BRADT, GUGELOT, HUBER, MEDICUS, PREISWERK, SCHERRER et STEFFEN. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, 153.
[6] GOLDHABER M. et SUNYAR A. W. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.

DISPERSION DE LA VITESSE DES ULTRASONS INDUITE PAR DES PRESSIONS ÉLEVÉES DANS LE MÉTHANE

Par André LACAM,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

Faisant suite à une étude précédente de la vitesse des ultrasons dans le méthane comprimé [1] pour la fréquence de 900 kHz, la présente Note étend ces résultats aux fréquences de 2 900, 3 175, 3 750, 4 350 et 4 900 kHz. Les températures sont de 25 et 50° C maintenues constantes à ± 0,05°.

Utilisant l'appareillage déjà existant, basé sur la



méthode de la diffraction de la lumière, les mesures furent effectuées en employant du méthane dans les mêmes conditions de pureté que précédemment (double distillation d'un gaz contenant 99 pour 100 de méthane). Une attente de plusieurs heures séparait deux expériences successives pour que la température fut bien uniforme dans l'enceinte expérimentale. Les diverses fréquences furent obtenues en faisant vibrer un quartz piézoélectrique d'environ 10 mm d'épaisseur suivant divers harmoniques. Les mesures faites à hautes fréquences sont plus précises du fait que la séparation des franges augmente avec la fréquence. Les erreurs sur la vitesse sont inférieures à 1 pour 100.

Comme le montre la figure, les courbes relatives aux diverses fréquences qui étaient confondues aux basses pressions se séparent aux environs de 400 atm : la courbe correspondant à la fréquence de 900 kHz se détache de l'ensemble des courbes aux fréquences plus élevées qui restent confondues. Cette nouvelle dispersion agit en sens inverse de celle que nous avons cru remarquer aux faibles pressions [2] et elle est plus importante en valeur absolue. Aux fortes pressions, l'élévation de température et l'augmentation de la fréquence ont des effets agissant dans le même sens sur la vitesse. Cette dispersion déjà observée pour l'azote sous pression [3], [4] ne serait pas due, comme dans le cas classique à des actions intramoléculaires mais à des actions intermoléculaires, puisqu'elle est spécifiquement un effet de la pression. D'ailleurs aux pressions élevées on commence à se rapprocher des conditions de l'état liquide, puisque les vitesses observées deviennent voisines de celles mesurées dans le méthane liquide [5] qui sont de 1 500 m/s. L'extrapolation de nos courbes montre que cette vitesse serait atteinte à des pressions voisines de 1 400 atm.

Un essai d'interprétation de nos résultats sera donné par ailleurs, mais il est intéressant de faire remarquer ici que l'apparition de la dispersion a lieu précisément dans le domaine de pressions où l'on sait [6] que la viscosité cinématique passe par un minimum.

Manuscrit reçu le 1er mars 1954.

[1] Lacam A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 426-427.
[2] Noury J. et Lacam A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**.
[3] Lacam A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 352-353.
[4] Lacam A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 427.
[5] Van Itterbeek et Verhaegen. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 800.
[6] Kuss E. — *Z. Angew. Physik*, 1952, **4**, 207.

APPROXIMATION MAXWELLIENNE DE LA THÉORIE MAGNÉTO-IONIQUE GÉNÉRALE DES PLASMAS SOUMIS A UN CHAMP ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE EXTÉRIEURS

Par Raymond Jancel et Théo Kahan,
Institut Henri Poincaré, Paris.

Au cours de travaux antérieurs [1] sur la théorie des plasmas, nous avons été amenés à établir une méthode générale [2] qui permet de calculer le tenseur de conductivité et le tenseur diélectrique des milieux gazeux faiblement ionisés (gaz lorentzien). Cette méthode a l'avantage de pouvoir s'appliquer avec des champs extérieurs d'intensité et d'orientation quelconque, ce qui conduit dans le cas général à une expression non-maxwellienne pour la distribution des vitesses électroniques.

Le problème revient à résoudre l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \left[\mathbf{\Gamma}_2 \cos\omega t + \frac{e_2}{m_2}(\mathbf{v}_2 \wedge \mathbf{H}_0)\right] \operatorname{grad}_{v_2} f_2 = \iiint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)\, g b \,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\mathbf{v}_1 \qquad (1)$$

(l'indice 2 correspond aux électrons, l'indice 1 à la composante lourde) en cherchant une solution de la forme

$$\begin{aligned} f_2 = f_2^{(0)} + f_2^{(1)} = f_2^{(0)} &+ (\mathbf{\Gamma}_2 \mathbf{v}_2)(\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t) \\ &+ (\mathbf{H}_0 \wedge \mathbf{\Gamma}_2)\mathbf{v}_2(\xi_2^{(1)} \cos\omega t + \eta_2^{(1)} \sin\omega t) \\ &+ [\mathbf{H}_0 \wedge (\mathbf{H}_0 \wedge \mathbf{\Gamma}_2)]\mathbf{v}_2(\gamma_2^{(1)} \cos\omega t + \delta_2^{(1)} \sin\omega t), \qquad (2) \end{aligned}$$

où $f_2^{(0)}(v_2)$ *n'est généralement pas maxwellienne.*

On est conduit, après identification et calcul des termes de chocs figurant dans l'intégrale du second membre [3], à l'expression suivante :

$$f_2^{(0)} = \text{const.} \exp\left[-\int_0^{v_2} \frac{6ACm_2 v_2\,\mathrm{d}v_2}{6ACkT + \Gamma_2^2 C_\varphi m_1 \lambda}\right], \qquad (3)$$

où A est une quantité définie antérieurement [1] et où

$$\left.\begin{aligned} C &= \frac{\lambda^2\omega^2 + v_2^2}{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - zB}, \\ C_\varphi &= \frac{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - zB\cos^2\varphi}{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - zB}, \\ B &= \frac{\lambda^2\omega^2(3-z) - v_2^2(1+z)}{1+z}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Remarquons que, d'une part si $\varphi = \frac{\pi}{2}$, on a $C_\varphi = C$ et $f_2^{(0)}$ se réduit à une expression établie antérieurement par les auteurs [1]; d'autre part, si $\frac{\Gamma_2^2 C_\varphi m_1 \lambda}{6ACkT} \ll 1$ $f_2^{(0)}$ est maxwellienne avec une température T égale à la température du gaz.

Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$, $\gamma_2^{(1)}$ et $\delta_2^{(1)}$ se calculent à partir de $f_2^{(0)}$ et de (1); on trouve :

$$\left.\begin{aligned} \alpha_2^{(1)} &= \frac{6m_2 v_2 f_2^{(0)}}{U}, \\ \beta_2^{(1)} &= 6m_2 C\lambda\omega\left(\frac{1-z}{1+z}\right) \frac{[(\lambda^2\omega^2 + v_2^2)(1-z) - zB']f_2^{(0)}}{[(\lambda^2\omega^2 + v_2^2)(1-z)]U}, \\ \xi_2^{(1)} &= \frac{6e_2\lambda C f_2^{(0)}}{(\lambda^2\omega^2 + v_2^2)U}\left[\lambda^2\omega^2\left(\frac{1-z}{1+z}\right) - v_2^2\right], \\ \eta_2^{(1)} &= -\frac{12e_2\lambda^2\omega C v_2 f_2^{(0)}}{(\lambda^2\omega^2 + v_2^2)(1+z)U}, \\ \gamma_2^{(1)} &= -\frac{6zBm_2 v_2 f_2^{(0)}}{H_0^2(\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - zB)U}, \\ \delta_2^{(1)} &= \frac{6m_2 zB'\lambda\omega(1-z)Cf_2^{(0)}}{H_0^2(1+z)[(\lambda^2\omega^2 + v_2^2)(1-z)]U}, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

où l'on a posé :

$$U = 6ACkT + \Gamma_2^2 C_\varphi m_1 \lambda$$

et

$$B' = \lambda^2 \omega^2 (1 - z) - v_2^2 (3 + z).$$

Nous voulons montrer que $f_2^{(1)}$ se réduit elle aussi à l'approximation maxwellienne (telle qu'elle a été calculée par Chapman et Cowling [4]) pour le cas déjà envisagé où $\frac{\Gamma_2^2 C_\varphi m_1 \lambda}{6ACkT} \ll 1$.

A cet effet négligeons dans (5) tous les termes en Γ_2^2; on trouve ainsi :

$$\begin{aligned} f_2^{(1)} = \frac{f_2^{(0)}}{AkT} \Bigg[& \left(\frac{m_2 v_2}{C} \cos \omega t + \omega \frac{m_2 \lambda [\lambda^2 \omega^2 (1 - z)^2 + v_2^2 (1 + z)^2]}{(1 + z)(\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)} \sin \omega t \right) (\mathbf{\Gamma}_2 \mathbf{v}_2) \\ & + \left(\frac{e_2 \lambda [\lambda^2 \omega^2 (1 - z) - v_2^2 (1 + z)]}{(\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)(1 + z)} \cos \omega t - 2\omega \frac{e_2 \lambda^2 v_2}{(\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)(1 + z)} \sin \omega t \right) (\mathbf{H}_0 \wedge \mathbf{\Gamma}_2) \mathbf{v}_2 \\ & - \left(\frac{m_2 v_2 Z [\lambda^2 \omega^2 (3 - z) - v_2^2 (1 + z)]}{H_0^2 C [\lambda^2 \omega^2 (1 - z)^2 + v_2^2 (1 + z)^2]} \cos \omega t + \omega \frac{m_2 z \lambda [\lambda^2 \omega^2 (1 - z) - v_2^2 (3 + z)]}{H_0^2 (1 + z)(\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)} \sin \omega t \right) \\ & \times [\mathbf{H}_0 \wedge (\mathbf{H}_0 \wedge \mathbf{\Gamma}_2)] \mathbf{v}_2 \Bigg] \\ = (f_2^{(1)})_{\text{maxwellien}} & \text{ aux notations près.} \end{aligned} \tag{6}$$

Nous avons ainsi démontré que la distribution maxwellienne est un cas particulier de notre théorie magnétoionique des plasmas lorentziens.

Manuscrit reçu le 6 mars 1954.

[1] JANCEL R. et KAHAN T. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 788, 1478 et 2095; *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 533 et 1954, **15**, 26.

[2] JANCEL R. et KAHAN T. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 995.

[3] Les détails du calcul feront l'objet d'une publication ultérieure.

[4] CHAPMAN et COWLING. — The mathematical theory of non uniform gases, 1938, en particulier p. 339.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 383.

REVUE DES LIVRES

DE BROGLIE (L.), **Éléments de théorie des quanta et de Mécanique ondulatoire** (1 vol. 16,5 × 25 cm, VIII + 302 p., Gauthier-Villars, Paris, 1953, 3 000 f).

L'auteur a bien voulu rédiger les exposés des principales questions qu'il traite à l'École Normale Supérieure et à la Faculté des Sciences de Paris aux candidats au certificat de Théories Physiques. Le texte est comme toujours très clair, il s'adresse aux étudiants qui ont suivi les cours de Physique générale.

Voici le contenu du livre chapitre par chapitre :

Chapitre I : Résumé de la théorie de Maxwell et de la théorie des électrons. Chapitre II : Le principe de la relativité. Chapitre III : Compléments sur la théorie de la relativité restreinte. Chapitre IV : La Mécanique statistique classique. Chapitre V : La théorie du Rayonnement noir. Chapitre VI : La structure corpusculaire de la Lumière. Les Photons. Chapitre VII : La théorie quantique de l'atome de Bohr-Sommerfeld. Chapitre VIII : Le principe de correspondance. Chapitre IX : Idées de base et équations fondamentales de la Mécanique ondulatoire. Chapitre X : La signification physique de la Mécanique ondulatoire. Chapitre XI : Applications de la Mécanique ondulatoire à la quantification. Chapitre XII : Mécanique quantique d'Heisenberg et principe de correspondance. Chapitre XIII : L'Interprétation probabiliste de la Mécanique ondulatoire. Chapitre XIV : Le spin de l'électron. La théorie de Dirac. Chapitre XV : Le principe de Pauli et la Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules. Chapitre XVI : Les statistiques quantiques.

DUPUY.

DURAND (E.), **Électrostatique et Magnétostatique** (1 vol. 16 × 24 cm, XII + 774 pages, Masson, Paris, 1953, 6 335 f).

Cet Ouvrage est important tant par le nombre des sujets qui y sont traités que par la méthode adoptée dans leur présentation. L'auteur n'a pas hésité, après l'exposé général des équations, à entrer dans le détail même des calculs relatifs à un très grand nombre d'applications. Ces calculs sont précédés dans la majorité des cas par un rappel des procédés mathématiques les plus valables pour la résolution du problème physique posé.

Il y a là un travail de mise au point incessant qui doit être très fructueux pour les étudiants qui abordent ces problèmes après une étude préliminaire telle que celle donnée dans les Universités sur ces questions classiques.

Ce traité est divisé en 21 chapitres. Dans le premier il est rappelé quelques formules d'analyse. Les deux suivants concernent les équations fondamentales de l'Électrostatique et les distributions données de charges. Le quatrième et le cinquième sont intitulés Conducteurs et Diélectriques. L'auteur poursuit son exposé par la considération des forces et de l'énergie dans le champ électrostatique. Trois chapitres sont consacrés respectivement à l'Électrostriction, à la Piézoélectricité, pyroélectricité et triboélectricité ainsi qu'à la Seignetto-électricité.

Avant d'étudier les solutions numériques de quelques problèmes qui font l'objet du douzième chapitre, l'auteur consacre deux chapitres importants aux solutions analytiques à deux et à trois variables, chapitres de mathématiques pures indispensables à la compréhension des applications.

Au treizième chapitre, s'introduisent les équations fondamentales de la magnétostatique. L'étude des distributions données de courant et des milieux matériels (dia et paramagnétisme) précède celle des forces et de l'énergie dans le champ magnétostatique.

Pour terminer M. Durand traite du ferromagnétisme, des électroaimants et des aimants permanents, des effets gyromagnétiques.

Tout au long de son exposé, l'auteur utilise le système

d'unités de Giorgi; il s'est penché sur les questions d'unités dans l'avant-dernier chapitre, le dernier est un ensemble de Notes diverses d'ordre mathématique.

Dans ce résumé rapide du contenu du livre il n'est pas possible de faire ressortir toutes les qualités du texte.

DUPUY.

FLEURY (P.) et MATHIEU J. (P.), **Physique générale et expérimentale.** I. (1 vol., 439 pages, Eyrolles, Paris, 1953).

Cet Ouvrage est le premier d'un ensemble de huit volumes consacré à l'ensemble de la Physique expérimentale. L'objet de ce traité (rédigé d'après l'Ouvrage de J. Lemoine et A. Blanc) est de donner une présentation des connaissances générales de la Physique à un public étendu comprenant les étudiants scientifiques avant leur spécialisation ainsi qu'au grand public déjà cultivé et désireux de parfaire ses connaissances et de suivre l'évolution des découvertes.

L'Ouvrage présente ces connaissances en prenant appui sur les faits expérimentaux, ceux-ci étant reliés les uns aux autres par des liens théoriques qui ne masquent pas le caractère concret de ces connaissances. Les auteurs n'ont pas pour cela supprimé ou négligé l'emploi du symbolisme mathématique pour exprimer les lois physiques; mais cet emploi est limité aux mathématiques usuelles et aux notions essentielles de géométrie et de calcul analytique. Dans les cas jugés nécessaires, certains éléments sont rappelés dans le cours de l'Ouvrage, leur intérêt se manifestant de façon plus concrète que si ces développements étaient groupés dans un seul chapitre.

En profitant du fait que les connaissances générales scientifiques de base sont davantage diffusées qu'il y a une vingtaine d'année, les auteurs ont pu efficacement condenser certains développements de l'Ouvrage de Lemoine et Blanc, ce qui leur a permis d'introduire des nouveautés faisant de ce traité un Ouvrage *actuel*. Les expériences sont décrites en détail, présentées de manière vivante et pratique de façon à pouvoir être aisément reproduites. Les indications historiques, très réduites, permettent néanmoins de retracer l'évolution des idées. Les notations et symboles sont exprimés en tenant compte des recommandations de l'Union internationale de Physique et de l'Association française de normalisation, le système d'unité M.K.S.A. (Giorgi) est presque constamment utilisé, mais les auteurs indiquent très fréquemment les grandeurs dans les autres systèmes d'unités (G.G.S. et pratique).

Les auteurs insistent à juste titre sur la valeur des équations aux dimensions des grandeurs physiques au fur et à mesure que celles-ci sont présentées.

Voici, très résumées, les matières traitées dans les 24 chapitres du volume :

1. Introduction générale à l'étude de la Mécanique : Notions fondamentales; structure discontinue; notion de masse, mouvements, vecteurs; vitesse, accélération (étude expérimentale), mouvements périodiques; Composition et relativité des mouvements.
2. Mesures, unités, précision, mesures géométriques; mesure des grandeurs et systèmes d'unités, erreurs; Étalons de longueurs, mesure des angles, des surfaces et volumes.

Statique du point et des solides comprenant :

3. Les forces, effets, transmission, mesure.
4. Composition des forces et des couples.
5. Poids, influence sur l'équilibre des solides.
6. Balances et pesées.
7. Déformation élastique des solides (isotropes) comportant l'étude des déformations d'allongement, compression, glissement, flexion, etc. et les relations entre modules élastiques.

Mouvement du point et des solides :

8. Mouvements sous l'action de la pesanteur, études expérimentales diverses.
9. Principe fondamental de la dynamique, quantité de mouvement.
10. Travail, puissance, machines simples, énergie mécanique.
11-12. Rotations, force centrifuge, moments d'inertie, moments cinétiques, gyroscope.

De nombreuses expériences et applications intéressantes sont décrites en détail dans ces chapitres :

13. Frottements entre solides, chocs.
14. Mouvements pendulaires (étude des mouvements sinusoïdaux et pendulaires et nombreuses applications).
15. Mesure du temps (temps astronomique, horloges, chronomètres, stroboscopie, etc.).
16. Attraction universelle et champ de pesanteur terrestre (attraction des astres, mesure de l'accélération de la pesanteur, rotation de la Terre, pendule de Foucault).

Mécanique des fluides :

17. Statique générale, hydrostatique.
18. Tension superficielle, capillarité.
19. Pression dans les gaz, aérostatique.
20. Production et mesure des hautes et basses pressions.
21. Dynamique des fluides parfaits.
22. Dynamique des fluides visqueux (viscosité, tourbillons, turbulence, nombre de Reynolds).
23. Résistance des fluides au mouvement des solides (effet Magnus, résistance en régime lamellaire et en régime turbulent; formule de Stokes).
24. Énergie des fluides en mouvement; Moteurs à eau, à vent, propulseurs.

A cet Ouvrage doivent succéder les tomes suivants :

— Chaleur, Thermodynamique, États de la matière.
— Vibrations, acoustique.
— Images optiques, interférences.
— Émission, absorption, propagation de la lumière.
— Électrostatique, Magnétisme, Courants continus.
— Courants variables, ondes électromagnétiques.
— Structures atomiques et moléculaires, Transmutation.

Il apparaît, d'après la présentation du tome de Mécanique physique qu'un tel Ouvrage est éminemment propre à développer le goût de la connaissance de la Physique chez les étudiants et que sa diffusion est assurée d'un vif succès.

R. LUCAS.

CAHEN (C.), **Les conquêtes de la pensée scientifique** (1 vol. 13,5 × 21,5 cm, 290 pages, Dunod, Paris, 1953, 880 f).

Cet Ouvrage de vulgarisation s'attache à retracer la démarche de la pensée scientifique, les raisons philosophiques, les points délicats qui sont rencontrés dans l'élaboration des théories physiques modernes. Il intéressera ceux qui sont tenus, de par leur activité, en dehors de la recherche théorique pure : philosophes, médecins, ingénieurs, professeurs.

J. COMBRISSON.

Compléments d'électricité générale et de chimie (1 vol. 16,5 × 25 cm, 183 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1953, 1400 f).

Cet Ouvrage, rédigé par un groupe de jeunes ingénieurs E. S. E. est destiné aux élèves qui désirent se présenter au Concours de l'École Supérieure d'Électricité et ont besoin de certains compléments non enseignés pour les concours des autres grandes écoles : électricité, régimes sinusoïdaux, chimie des métaux (cuivre, aluminium).

J. COMBRISSON.

COMMUNICATIONS

A LA

RÉUNION INTERNATIONALE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Paris, 29 *juin*-3 *juillet* 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 385.

EMISSION DES BANDES INTERDITES ($^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$) de O_2

Par H. P. BROIDA et A. G. GAYDON, F. R. S.

Department of Chemical Engineering, Imperial College, Londres (Grande-Bretagne).

1. Introduction. — Au cours d'une étude sur la réaction lumineuse entre atomes libres d'oxygène, produits dans un tube à décharge, et oxyde de carbone (*voir* Broida et Gaydon, 1953 *a*), on a observé un système de bandes simple mais inconnu. Il a été finalement identifié au système interdit $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ de O_2, décelé en absorption par Herzberg (1932) en utilisant de très longs chemins optiques. Ce système n'a pas été observé précédemment au laboratoire, bien que de nombreuses bandes de l'émission du ciel nocturne aient été provisoirement attribuées à ce système, suivant une suggestion de Dufay (1941). En raison de l'intérêt que ce sujet peut avoir, pour l'identification de la lumière du ciel nocturne et des processus de la haute atmosphère, nous avons fait une étude détaillée des bandes, qui ont été obtenues également dans une phosphorescence de l'oxygène pur, en l'absence d'oxyde de carbone. Cette phosphorescence montre aussi quelques autres traits intéressants, tels que la raie verte de l'aurore. Les bandes d'émission du système $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ s'étendent sur un domaine spectral différent de celui des bandes d'absorption de Herzberg, du fait que la distribution d'intensité de ces bandes correspond à une parabole de Franck-Condon très ouverte. Nous avons observé des bandes entre 2 563 et 4 880 Å, les plus intenses étant situées dans la région 3 100-3 600 Å. Herzberg (1952) n'a pas été en mesure de déterminer avec certitude la valeur du nombre quantique de vibration v' de l'état supérieur; les nouvelles bandes d'émission rendent cette détermination possible et montrent que les valeurs provisoires de Herzberg doivent être modifiées d'une unité.

2. Méthode expérimentale; production de la phosphorescence. — L'apparition et l'intensité de la phosphorescence sont très variables, elles dépendent des conditions de surface et peut-être encore d'autres facteurs inconnus. Il a déjà été observé d'autres effets semblables pour les phosphorescences de l'air et de l'oxygène. En raison de l'importance des bandes de Herzberg pour la chimie du ciel nocturne, l'installation a été décrite assez complètement dans notre premier article (Broida et Gaydon, 1953 *b*). Bien que nous ayions travaillé sur ce sujet pendant plusieurs mois, nous n'avons pas l'impression d'avoir élucidé complètement toutes les difficultés du problème.

Ces bandes sont émises dans des conditions assez semblables à celles dans lesquelles se produit la phosphorescence jaune de l'air. Cette dernière est d'ailleurs assez gênante, car elle tend à masquer le côté des grandes longueurs d'onde, le plus faible, des bandes de Herzberg. Nous nous sommes donc efforcés de réduire, le plus possible, l'intensité de cette phosphorescence tout en augmentant celle du système de Herzberg. Étant donné que le courant de gaz utilisé est assez rapide et que les poses sont longues, nous n'avons pas essayé de préparer chimiquement l'oxygène et nous avons utilisé l'oxygène commercial. Dans notre premier travail, les surfaces n'étaient pas traitées et nous avons trouvé que les résultats variaient considérablement d'un tube d'oxygène à un autre, les bandes se produisant souvent mieux avec un gaz moins pur. L'oxygène électrolytique, qui renferme des traces d'hydrogène, donne plus facilement les bandes que le gaz pur, mais aussi assez fortement, la phosphorescence de l'air. L'addition d'un peu d'hydrogène à l'oxygène ordinaire, a apporté une grande amélioration. Nous avons également essayé de purifier l'oxygène par fractionnement; le gaz provenant du tube était liquéfié dans un petit piège, refroidi par de l'azote liquide et évaporé lentement. La dernière fraction était considérablement plus pure et ne montrait presque pas la phosphorescence de l'air, mais, généralement, avec des surfaces non traitées, on n'avait pas non plus les bandes de Herzberg. L'addition d'un peu d'hydrogène provoquait leur apparition avec une intensité assez grande. Dans ce cas, les bandes de OH en marquaient quelques-unes. Deux plaques, obtenues avec de l'oxygène fractionné et non additionné d'hydrogène, montrent assez nettement les bandes de Herzberg dans la région de OH.

Dans le premier travail, les surfaces du tube à

décharge étaient, soit non traitées, soit juste nettoyées avec une solution d'acide fluorhydrique; l'emploi de cet acide était généralement favorable mais ne garantissait nullement l'apparition d'une bonne phosphorescence. Dans le dernier travail, tous les verres ont été rincés à HF, puis à l'eau distillée avant d'être soudés. En raison de l'action favorable de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau, on a essayé de rincer le tube à décharge (sauf les électrodes du tube à phosphorescence) avec de l'acide orthophosphorique à 90 pour 100, ce qui augmente nettement l'intensité de la phosphorescence et sa régularité d'obtention. L'usage de l'acide phosphorique nous a permis d'obtenir facilement les bandes de Herzberg à partir de l'oxygène commercial, sans addition d'hydrogène et ceci, mieux qu'avec le gaz électrolytique, moins pur, qui donne davantage de phosphorescence de l'air.

Le mercure supprime la phosphorescence. Il est arrivé qu'une petite goutte de mercure, provenant du manomètre, s'introduise dans le tube à phosphorescence : un fort échauffement local s'est produit en ce point et la luminescence a brusquement disparu. Nous avons donc toujours évité la contamination par le mercure, les robinets allant au manomètre et aux pompes restaient fermés, quand il n'y avait pas de courant d'oxygène à travers le système.

Avec des surfaces non enduites, les bandes de Herzberg étaient obtenues pour une pression du gaz de 0,5 à 1,5 mm avec un maximum aplati aux environs de 0,7 mm. Avec un tube enduit d'acide phosphorique, les bandes apparaissent le mieux pour une pression plus élevée, jusqu'à 4 mm au moins, mais la phosphorescence de l'air était aussi relativement plus brillante à haute pression, et nous avons trouvé qu'une pression de 2 mm environ était la plus favorable à l'observation des bandes de Herzberg.

Avec le tube enduit d'acide phosphorique et une pression d'environ 2 mm, la phosphorescence remplissait tout l'espace, environ 2 m, jusqu'au robinet, bien que son intensité diminuât avec la distance. Il n'était pas aisé d'observer le spectre loin du tube à décharge, mais les bandes de Herzberg ont été obtenues jusqu'à 1 m de la décharge. Il est possible, bien que les preuves manquent, que l'émission des bandes de Herzberg décroisse beaucoup plus rapidement avec la distance que la phosphorescence jaune de l'air.

3. Analyse du système $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$. — Herzberg (1952), en absorption sur de grandes longueurs, a observé dix bandes de la progression à $v'' = 0$ de ce système. Ces bandes sont situées entre 2 794 et 2 429 Å, et Herzberg a admis, provisoirement, que le nombre quantique de vibration de l'état supérieur, correspondant à la bande de plus grande longueur d'onde était $v' = 0$. Il a donné un tableau de nombres d'onde calculés en utilisant les intervalles de vibration connus pour l'état fondamental. Le calcul a été fait pour des valeurs $v'' = 0$ à 15 et $v' = 0$ à 10, afin de comparer avec les bandes du ciel nocturne.

Notre phosphorescence a comme caractéristique principale un système simple de bandes, régulièrement espacées entre 3 000 et 3 700 Å. Des bandes plus faibles ont été observées du côté des courtes longueurs d'onde jusqu'à 2 563 Å. Vers les grandes longueurs d'onde, le fond continu d'émission de la phosphorescence de l'air est gênant mais, sur les plaques où celui-ci est relativement faible, les bandes peuvent être observées jusqu'à 4 880 Å. Les mesures des bandes qui peuvent être définitivement attribuées au système $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ sont portées dans la première colonne du tableau I. Elles correspondent aux têtes de bandes observées avec une dispersion assez petite. Pour les bandes fortes, dans les régions où la dispersion est assez bonne, les mesures doivent être exactes à $\pm$ 2 Å. Pour les bandes faibles, obtenues avec des poses longues et risque d'un déplacement dû aux variations de température, et pour celles de la région 3 600-4 000 et 4 500 Å, où la dispersion est petite, on a une précision considérablement plus faible, de l'ordre de $\pm$ 5 Å. Dans la deuxième colonne du tableau I, nous avons donné une estimation grossière de l'intensité relative de nos bandes sur une échelle visuelle de 0 à 10.

Nos mesures sont en bon accord avec les valeurs prédites par Herzberg. Les têtes, que nous observons, ont en général une longueur d'onde un peu plus grande que les origines qu'il a calculées. C'est un système fortement dégradé. Seules, les premières raies faibles de la structure fine de rotation sont près de l'origine, toutes les raies fortes étant du côté rouge par rapport à cette origine. Il en résulte que le petit décalage entre les têtes observées à faible dispersion et les origines calculées est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Outre les nombreuses bandes, qui sont en accord avec les valeurs calculées par Herzberg, nous observons également des bandes à 3 840, 4 064, 4 309, 4 577 et 4 880 Å, qui peuvent s'intégrer au système en admettant qu'on augmente la valeur de v' d'une unité. Ces bandes forment alors la nouvelle progression à $v' = 0$, ou une progression à $v' = -1$ dans la numérotation de Herzberg. On n'observe pas de bandes qui correspondraient à $v' = -2$. Dans la troisième colonne du tableau I figurent les nouveaux nombres quantiques de vibration que nous avons attribués aux bandes observées et, dans la quatrième colonne, les valeurs calculées par Herzberg.

Le tableau I comporte également les mesures des bandes d'émission du ciel nocturne données par Swings (1949) et attribuées par lui au système de Herzberg. Cette liste se rapporte seulement à la région des courtes longueurs d'onde du spectre du ciel nocturne, et est limitée aux bandes les plus sûres et les plus intenses. Des listes plus étendues ont été publiées par Barbier (1945, 1947), Dufay et Déjardin (1946) et Cabannes et Dufay (1946). On peut voir, qu'au-dessous de 4 000 Å, toutes les fortes bandes de Herzberg sont présentes dans le ciel nocturne [1] et que la plupart des autres figurent dans les limites les plus détaillées. Du côté des grandes longueurs d'onde, le spectre du ciel nocturne contient tellement de faibles bandes et la précision des mesures est si réduite qu'il est difficile de rechercher un accord. En comparant les différentes listes, on est amené à penser que les bandes de Herzberg existent également dans cette région. On peut donc considérer comme établi

[1] La bande (2,4) à 3 285 Å ne figure pas sur la liste de Swings, mais sur celle de Barbier, et peut être vue sur les photographies publiées; c'est une région dans laquelle le recouvrement est important.

TABLEAU I.

Système $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ *de* O_2.

Phosphorescence.		Calculée.		Phosphorescence.		Calculée.		Ciel nocturne.	
λ.	*I.*	v', v''.	λ.	λ.	*I.*	v', v''.	λ.	λ.	*I.*
2563	1	9,1	2561,5	3080	?	5,4	3079,6	3084	3
2588	2	8,1	2589,3	3142	7	4,4	3141,3	3144	7
2622	3	7,1	2622,3	–	–	6,5	3164,5	3164	3
2644	1	10,2	2642,6	3211	10	3,4	3209,3	3213	8
2667	2	9,2	2666,2	–	–	5,5	3225,0	3228	2
2696	4	8,2	2696,3	3285	7	2,4	3284,3	–	–
2734	5	7,2	2732,0	3292	?4	4,5	3292,5	3295	9
2775	3	6,2	2773,2	–	–	6,6	3315,7	3318	6
2820	?3	5,2	2819,5	3370	10	3,5	3367,5	3372	9
2850	5	7,3	2849,6	–	–	5,6	3382,1	3386	3
2873	2	4,2	2871,0	3453	8	2,5	3450,1 }	3453	5
2895	6	6,3	2894,4	3459	?	4,6	3456,5 }		
2931	1	3,2	2927,8	–	–	6,7	3479,2	3483	7
2945	5	5,3	2944,8	3542	8	{ 3,6	3539,1	3546	10
3002	5	4,3	3001,1			{ 1,5	3540,9	–	–
3026	3	6,4	3024,4	–	–	5,7	3552,4	3552	9
3066	?5	3,3	3063,2	3633	8	2,6	3630,5 }	3634	7
				–	–	4,7	3634,6 }		
				–	–	6,8	3656,7	3653	3
				–	–	3,7	3726,1 }		
				3734	8	1,6	3731,2 }	3736	7
				–	–	5,8	3737,6 }		
				3829	8	2,7	3827,5 }	3832	6
				–	–	4,8	3828,7 }		
				3840	?5	0,6	(3842)		
				3938	7	1,7	3939,7		
				4044	?	2,8	4043,4		
				4064	5	0,7	(4064)		
				4170	6	1,8	4168,8		
				4309	7	0,8	(4308)		
				4577	5	0,9	(4579)		
				4880	2	0,10	(4880)		

que les bandes de Herzberg sont un des traits principaux du spectre du ciel nocturne. Les longueurs d'onde, tirées de son étude, sont supérieures aux nôtres de 2 à 4 Å. Ceci tient probablement à la dispersion plus faible des instruments employés dans l'étude du ciel nocturne. L'émission de ce dernier cesse juste avant 3 000 Å, notre phosphorescence va au delà de cette limite et l'arrêt de l'émission du ciel nocturne peut être attribué au fait que la couche émettrice est au-dessus de la couche absorbante d'ozone.

L'identification de toutes les bandes du tableau I est très vraisemblable. Dans certaines parties du spectre, il y a des superpositions en raison du fait que $2\omega' = \omega''$ de sorte que les bandes (1,5) et (3,6) coïncident pratiquement et ne peuvent être distinguées que par une analyse de rotation détaillée. Quelques autres bandes faibles peuvent également appartenir au système de Herzberg mais elles ne se trouvent pas sur la parabole principale de Condon.

Le changement de numérotation des v' nécessite le changement des constantes moléculaires de l'état $^3\Sigma_u^+$. Les mesures des nouvelles bandes ne sont pas assez précises pour donner des valeurs plus exactes que l'extrapolation des mesures de Herzberg faites à plus grande dispersion. ω_e doit être augmenté de 801 cm^{-1} environ et ν_0 diminué d'environ 35 008 cm^{-1}. Les constantes de rotation seront également différentes.

BIBLIOGRAPHIE.

BARBIER D. — *Ann. Géophys.*, 1945, **1**, 224.

BARBIER D. — *Ann. Astrophys.*, 1947, **10**, 47.

BROIDA H. P. et GAYDON A. G. — 1953 *a*; *Trans. Faraday Soc.*, sous presse.

BROIDA H. P. et GAYDON A. G. — 1953 *b*; *Proc. Roy. Soc.*, sous presse.

CABANNES J. et DUFAY J. — *Ann. Géophys.*, 1946, **2**, 290.

DUFAY J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 284.

DUFAY J. et DÉJARDIN G. — *Ann. Géophys.*, 1946, **2**, 249.

HERZBERG G. — *Naturwiss.*, 1932, **20**, 577.

HERZBERG G. — *Canadian J. Phys.*, 1952, **30**, 185.

SWINGS P. — The atmospheres of the earth and planets, G. D. Kuiper, Univ. of Chicago Press. 1949.

L'INTENSITÉ DE CERTAINES BANDES D'ABSORPTION CORRESPONDANT AUX VIBRATIONS DES LIAISONS CH

Par M. St. C. FLETT,

Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Manchester (Grande-Bretagne).

Les fréquences de 3 050 et 2 900 cm^{-1}, respectivement associées aux vibrations de valence des liaisons CH aromatiques et aliphatiques, sont souvent utilisées, dans l'application de la spectroscopie infrarouge à la détermination de la structure de matériaux inconnus. Nous avons observé des variations considérables de l'intensité rapportée à une liaison CH de ces bandes, suivant les différents composés. Pour se rendre compte si de telles variations peuvent être utilisées pour donner des indications sur l'entourage moléculaire des liaisons CH dans les substances inconnues, nous avons mesuré l'intensité des bandes CH aliphatiques et aromatiques dans plusieurs dérivés du toluène, substitués soit en position para dans le noyau, soit dans le radical méthyle. On a essayé d'interpréter la variation des intensités correspondant aux différents substituants en les rapprochant des effets qu'on peut attendre de ceux-ci vis-à-vis de la polarité des liaisons CH.

Méthode expérimentale. — Les composés étudiés étaient pour la plupart des produits du commerce, distillés ou recristallisés avant utilisation.

Les solutions dans le tétrachlorure de carbone, d'environ 0,01 M étaient préparées par pesées et placées dans une cuve de 3 cm; le spectre était enregistré de 3 600 à 2 600 cm^{-1} en utilisant l'appareil Hilger D. 209 à prisme de fluorure de calcium. Utilisant le spectre du tétrachlorure de carbone placé dans la même cuve comme fond continu, les courbes de densité optique, en fonction des nombres d'ondes, ont été tracées pour chacune des solutions. Les maximums se répartissent en deux groupes, correspondant respectivement aux liaisons CH aromatiques et aliphatiques.

Les composés du type



montrent trois maximums aromatiques entre 3 030 et 3 100 cm^{-1} et deux bandes aliphatiques entre 2 950 et 2 870 cm^{-1}. De façon analogue les dérivés



présentent deux ou trois maximums aromatiques, tandis que le radical méthyle donne naissance à deux maximums près de 2 940 et 2 990 cm^{-1}, ainsi que des maximums plus faibles entre 2 940 et 2 990 cm^{-1}. Pour chacun de ces composés, l'aire totale du système de bandes aromatiques et aliphatiques était mesurée au planimètre et le résultat divisé par la concentration molaire correspondante. Les quantités ainsi obtenues sont désignées par f (aromatique) et f (aliphatique) dans le tableau. Elles sont proportionnelles à $\int \varepsilon \, d\nu$ mais, bien que comparables entre elles, n'ont pas de signification absolue.

Discussion. — Considérons d'abord la série

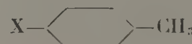


TABLEAU I.

Intensité des bandes CH dans les composés



X.	Y.	f(aromatique).	f(aliphatique).	σ_X.
—NO_2	H.....	3,22	9,85	0,778 (1); 1,27 (2)
—CN	H.....	3,01	8,60	1,00 (3)
—I	H.....	6,29	10,5	0,276
—Cl	H.....	4,59	11,6	0,227
—F	H.....	5,35	12,2	0,062
—H	—H.....	–	14,2	0,000
—OH	—H.....	8,90	12,8	—0,340 (4)
—NH_2	—H.....	14,2	14,7	—0,660
—H	—NO_2...	4,25	4,25	–
—H	—CN ...	6,80	1,31	–
—H	—Cl....	7,10	4,10	–
—H	—H.....	10,6	–	–
—H	—OH...	8,70	15,7	–
—H	—NH_2..	7,90	13,5	
—NO_2	—CN ...	1,72	5,6	
—NH_2	—CN ...	6,2	3,2	-

(1) Pour tous, exceptés phénols et anilines.
(2) Pour les phénols et anilines.
(3) Mesuré seulement pour les phénols et anilines.
(4) A partir des produits de dissociation de l'acide parahydroxybenzoïque.

Le tableau porte également les valeurs du facteur σ de Hammett [1], pour chacun des substituants. Basés sur de très nombreux résultats relatifs aux vitesses de réaction, ces facteurs mesurent la tendance d'un substituant à enlever ou fournir des électrons à un cycle benzénique. Les coefficients σ positifs correspondent à une attraction électronique. On constate une décroissance systématique de l'intensité de la bande CH aromatique, lorsque l'attraction électronique croît. L'allure est la même pour l'intensité des bandes CH_3, mais l'effet reste moins marqué,

probablement parce que les CH du radical méthyle sont séparés par une liaison simple C—C du système conjugué. L'intensité de la bande infrarouge dépend du carré du taux de variation du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale de la vibration considérée. Dans le cas de la vibration de valence CH, cette quantité se réduit essentiellement au taux de variation du moment dipolaire de la liaison en fonction de la longueur de celle-ci. Bien qu'un travail ait été fait [2] en vue d'établir une corrélation entre la quantité $\frac{\partial \mu}{\partial r}$ et d'autres propriétés de la liaison, il ne paraît pas cependant possible de prévoir directement l'effet d'un substituant sur cette quantité. Dans la présente série de molécules, où la longueur de la liaison CH ne doit guère varier, il semble que les facteurs augmentant le moment dipolaire doivent aussi agumenter $\frac{\partial \mu}{\partial r}$. Il est intéressant de se rendre compte si cette hypothèse est vérifiée par les résultats précédents. Des études spectroscopiques faites par Bell, Thompson et Vago [3] ont montré que dans un grand nombre de dérivés benzéniques, la liaison CH aromatique a un moment dipolaire de 0,4 D dans le sens $C^-—H^+$. On sait que les substituants accepteurs d'électrons rendent plus difficiles les substitutions sur un atome de carbone par les agents « électrophiles », et par conséquent doivent diminuer la charge négative des atomes de carbone réduisant ainsi le moment net $C^-—H^+$ de la liaison. Ce qui s'accorde avec la diminution observée de l'intensité de la bande provoquée par de tels substituants.

Dans la même série, il y a une diminution faible, mais nette de l'intensité de la bande $-CH_3$ quand le substituant est accepteur d'électrons. Gent [4] a discuté la question de la polarité du radical méthyle dans le toluène. Il conclut que le sens du dipôle est $C^+—H^-$, mais avec une valeur plus faible que dans les liaisons CH du méthane, fait probablement dû à l'hyperconjugaison, impliquant la contribution de structures telles que



On peut s'attendre à voir cette tendance augmenter lorsqu'un substituant soustrait des électrons au noyau, réduisant ainsi davantage le dipôle $C^+—H^-$. Ceci est en accord avec l'affaiblissement observé de la bande méthyle avec des substituants accepteurs.

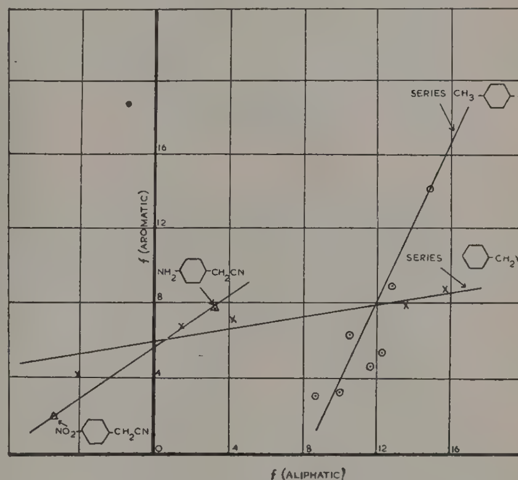
Passons à la série



Les effets sur l'intensité de la bande aromatique sont moindres que dans le cas précédent, le substituant étant séparé du noyau par le groupe $-CH_2-$. L'effet électromère des groupes OH et NH_2 ne peut plus opérer. Les intensités observées donnent alors probablement quelque indication sur l'effet inductif du substituant dans le noyau. L'intensité de la bande $-CH_2-$ diminue quand l'attraction électronique augmente, ce qui doit réduire la polarité $C^+—H^-$ du groupe méthyle du toluène. La valeur de l'intensité correspondant à



est très petite, indiquant que, dans ce composé, le groupe $-CH_2-$ n'est que faiblement polaire. On peut se demander si dans le cyanure de benzyle et dans le phénylnitrométhane la polarité de la liaison $-CH_2-$ ne pourrait être devenue $C^-—H^+$. Mueller et Eyring [5] ont effectué des calculs de mécanique quantique sur la liaison CH. Ils prédisent que le moment a tendance à changer de sens, quand on substitue un groupe fortement électronégatif sur un alkane. L'intensité des bandes ne peut pas donner directement le sens de la polarité; cependant on peut tirer quelques conclusions des résultats portés sur la figure. Dans celle-ci chaque point correspond à un substituant. Pour la droite (1) f(aromatique) est porté en fonction de f(aliphatique) pour les composants substitués sur le noyau. Il en semble pas qu'on



obtienne des points mieux alignés en transposant la position de chaque point de façon à substituer des coordonnées égales mais négatives pour f(aliphatique ou f(aromatique). Par conséquent, il est peu probable qu'aucun de ces substituants change la polarité soit de la liaison aliphatique soit de la liaison aromatique dans la série. La droite (2) représente f(aromatique) en fonction de f(aliphatique) pour les composés



Le point correspondant à NO_2 s'aligne beaucoup mieux si l'on donne à f(aliphatique) une valeur négative. Il est donc probable que, dans ce composé, le sens du groupe $-CH_2-$ est devenu $C^-—H^+$. Sur la droite (3), on a porté f(aromatique) en fonction de f(aliphatique) pour trois composés



et



Pour les deux derniers, f(aromatique) a été multiplié par $\frac{5}{4}$ pour tenir compte de la présence de quatre

liaisons CH au lieu de cinq. Les trois points sont mieux alignés en supposant que, dans le cyanure de benzyle, le sens est $C^-—H^+$, mais qu'il est devenu contraire avec un substituant nitro en para.

Résumé. — Les intensités des bandes correspondant aux liaisons de valence CH aliphatique et aromatique ont été mesurées dans les composés



où X est NO_2, CN, Cl, OH, H et NH_2. On a trouvé que ces intensités variaient de façon systématique avec le caractère accepteur ou donneur du substituant. On essaie d'expliquer les résultats observés en faisant intervenir l'influence de ces substituants sur la polarité des liaisons CH aliphatiques et aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HAMMETT. — Physical Organic Chemistry, Mc. Graw Hill, 1940, p. 184.
[2] CALLOMON, MC KEAN et THOMPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **208**, 341.
[3] BELL THOMPSON et VAGO. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1948, **192**, 498.
[4] GENT. — *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1948, **4**, 383.
[5] MUELLER et EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 193.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 390.

L'ABSORPTION INFRAROUGE ET ULTRAVIOLETTE DE DIVERS HÉTÉROCYCLES AZOTÉS DIAMINOSUBSTITUÉS (1)

Par Sœur MIRIAM MICHAEL STIMSON, O. P.,
Collège de Siena Heights, Adrian, Michigan (États-Unis).

Pour caractériser un grand nombre de composés organiques complexes, il faudrait observer leurs propriétés spectrales dans les deux régions du spectre, l'ultraviolet et l'infrarouge. Dans beaucoup de cas, pourtant, les composés ne sont pas solubles dans des solvants commodes pour les mesures infrarouges, et cette difficulté a porté à l'examen de solutions dans l'ultraviolet et de « Nujol mulls » (pastilles au nujol) dans l'infrarouge. Un tel procédé néglige la possibilité de l'action réciproque soluté-solvant et ainsi la possibilité que l'on ait affaire à deux espèces moléculaires différentes dans les deux régions du spectre. Si, pour éviter cette difficulté, on utilise exclusivement l'une ou l'autre de ces régions, on se prive de moyens efficaces pour la détermination des structures moléculaires. Donc, il serait très instructif de pouvoir examiner, dans les deux régions du spectre, l'ultraviolet et l'infrarouge, un composé dilué dans le même milieu [1].

Des échantillons de divers composés hétérocycliques diaminés ont été étudiés, après avoir été pressés dans des disques transparents de bromure de potassium [2].

Afin de diluer les échantillons pour l'examen, on les mélange d'abord dans un mortier en « Mullite » (2) avec un échantillon de bromure de potassium qui a été auparavant préparé et pesé. Alors on soumet le mélange connu, ainsi préparé, à une haute pression mécanique dans une chambre évacuée (*fig.* 1), mettant l'échantillon entre l'enclume et le plongeur.

Deux conditions sont nécessaires pour obtenir un disque transparent homogène qui servira à faire des mesures non seulement dans l'infrarouge, mais aussi dans l'ultraviolet; ce sont un vide suffisant pour éviter l'occlusion d'air durant l'application de la pression et une grosseur de grain assez fine pour permettre à la particule de s'écouler ou de fondre lorsqu'on applique la pression. On peut facilement s'assurer de ces deux conditions, si le bromure de potassium est d'abord broyé, passé à travers un tamis de 200 mailles par pouce et débarrassé d'air par le vide, sous une pression inférieure à 40 μ de mercure, avant et pendant la compression à la presse (3).

La concentration du composé organique renfermé, nécessaire pour les mesures dans l'ultraviolet, sera à peu près 1/10e de ce qu'il faut dans l'infrarouge. Donc, pour les disques de diamètre 12,5 mm, qui

(1) Ce travail a été aidé par des subventions de la Corporation de Recherche et sur la recommandation du Comité sur la Croissance, de la Société américaine du Cancer.

(2) La mullite est préférable et à l'agate et à la porcelaine. L'agate fait s'agglutiner la poudre et donc ne donne pas une dispersion uniforme de la substance chimique renfermée; et si l'on emploie des compositions plus molles, le danger est que le silicate soit usé par le frottement et que de ses grains pénètrent dans le mélange introduisant des bandes d'absorption du silicate dans l'infrarouge.

(3) Un minimum de 18 t au cadran de pression est aisément obtenu en se servant d'une machine à pression « arbor-type straightening » telle qu'elle se trouve dans les ateliers d'outils et de matrices à découper.

pèsent entre 150 et 200 mg, la concentration utile du composé renfermé est environ 0,1 pour 100 pour l'infrarouge et environ 0,01 pour 100 pour la détermination ultraviolette avec des densités optiques maxima comprises entre 0,6 et 0,8. Dans la pratique actuelle, l'échantillon employé pour l'ultraviolet est préparé au moyen d'une dilution dans KBr du mélange employé dans l'infrarouge.

Beaucoup des composés d'intérêt biologique sont trop compliqués pour identifier les bandes dans l'infrarouge. Pourtant, on sait que les hétérocycliques azotés subissent un grand nombre de modifications du spectre ultraviolet, lorsqu'une solution du composé est mesurée sous diverses conditions de pH [3].

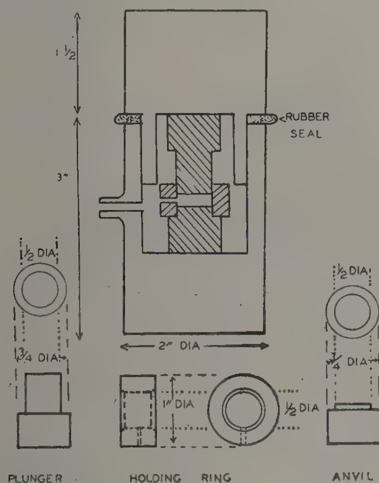
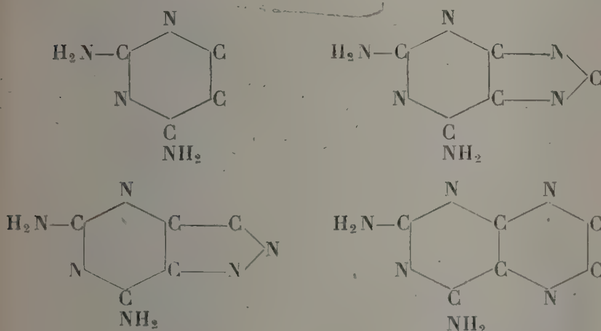


Fig. 1.

On a donc examiné la base libre et son chlorhydrate pour chercher les dérivés hétérocycliques azotés diaminés suivants :



Puis, des altérations comparables dans la formation du chlorhydrate ont été cherchées entre les régions ultraviolette et infrarouge. La figure 2 donne le spectre dans l'ultraviolet de la amino-2 pyrimidine et son chlorhydrate mesuré à l'état solide. Les différences entre la base libre et le chlorhydrate sont du même ordre que le changement bathochromique que l'on remarque, lorsque les spectres de solution sont obtenus avec de plus en plus d'acidité, quoique le spectre entier soit légèrement déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde dans l'état solide. Dans la

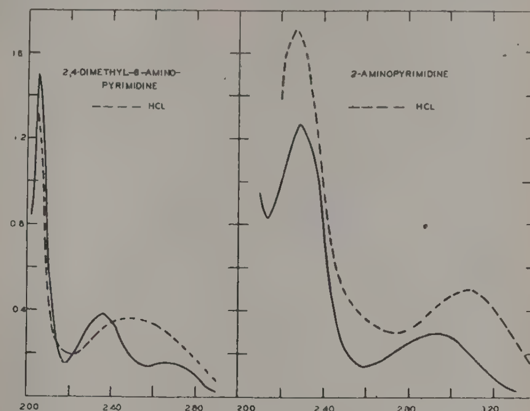


Fig. 2.

figure 3, on donne le spectre de la diamino-2.6 pyrimidine. Ici on notera que, de l'introduction d'un second auxochrome, a résulté une compression des bandes bien isolées qu'on a observé dans la figure précédente. Cette compression suggère une résonance augmentée, qui concorde avec les affirmations d'Albert [4], que l'introduction de groupes qui repoussent l'électron accroît la stabilité. On trouve un nouveau changement dans la diaminopyrimidine, en ce que de la formation

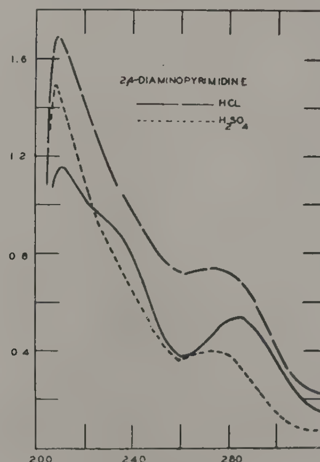


Fig. 3.

du chlorhydrate résulte une modification hypsochromique plutôt qu'une bathochromique. Cette différence de caractère, entre les mono-amino- et les diaminopyridines, se montre, de plus, dans les spectres infrarouges des deux composés qui sont reproduits dans les figures 4 et 5. Les deux bases libres ont leurs bandes à 6,08; 6,40 et 6,82 μ. Cependant, il y a une

grande différence dans l'intensité de ces bandes et dans leur sensibilité à la formation du chlorhydrate. La bande à 6,4 μ est une bande bien tranchée dans le cas du composé monoamine, mais elle ne se montre que comme un ressaut mal résolu dans la diaminopyrimidine. Lorsqu'on examine les chlorhydrates correspondants, on trouve que les bandes à 6,40 et 6,82 μ, si prononcées dans les composés monoamine, sont notablement déprimées quand on les compare à la bande vers 6 μ. Au contraire, la bande plus faible au commencement à 6,82 μ du composé diamine est exaltée avec la formation d'un sel.

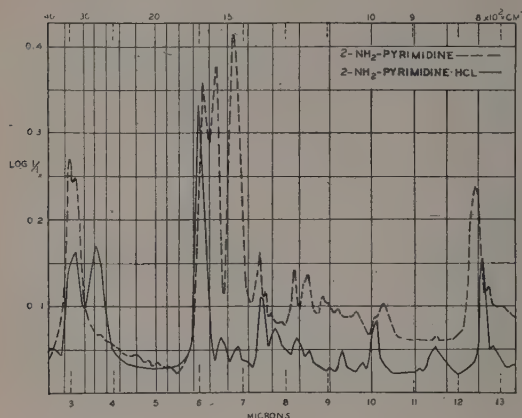


Fig. 4.

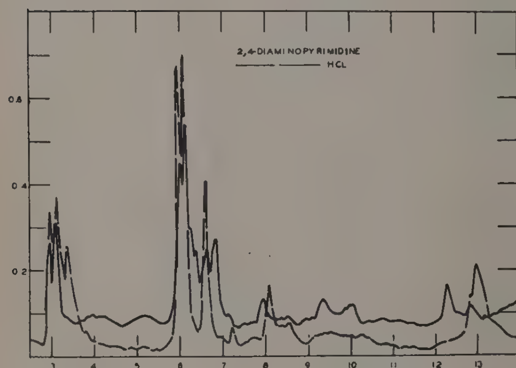


Fig. 5.

Donc on peut voir, par ces données, que l'introduction d'un second groupe dans l'anneau pyrimidine a comme résultat une modification remarquable du spectre, dans la région ultraviolette et dans l'infrarouge, due à l'effet de la formation de sel.

Dans les figures 6 à 10 on considère l'effet d'une modification du noyau sur les propriétés spectrales de la 2.4-diaminopyrimidine qui se voient dans les composés de forme analogue : diaminopurine, diaminoisopurine (tetra-azaindene) et diaminopteridine. Dans cette série, on notera qu'il y a deux groupes de propriétés à comparer : la tendance de l'anneau condensé à compenser l'effet spectral observé à l'introduction de la seconde amino-fonction dans le cas de la pyrimidine simple, et la réponse de l'hétérocycle particulier à la formation de chlorhydrate. Ainsi on notera que, pour les hétérocycles diamino-azotés qui portent le noyau pyrimidine simple, ou lié à un système de noyaux, le spectre dans l'ultraviolet s'étale de plus en plus dans l'ordre suivant :

pyrimidine < purine < isopurine < pteridine.

Donc une bande isolée d'une onde longue, du type vu dans la amino-2 pyrimidine, se trouve déplacée vers de plus grandes longueurs d'onde pour les diamino-2.6 pteridine. Bien que dans la région infrarouge des vibrations de valence N—N il y ait une similitude remarquable entre tous ces composés, la formation des chlorhydrates dans cette région est sensible à

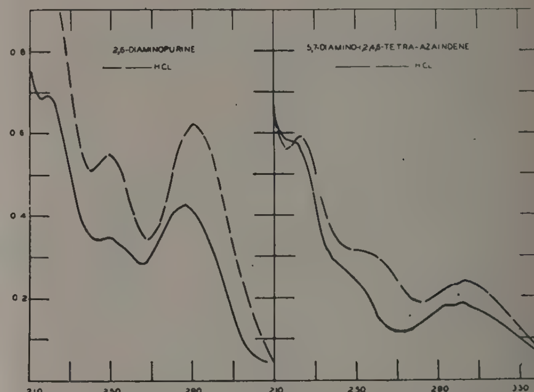


Fig. 6.

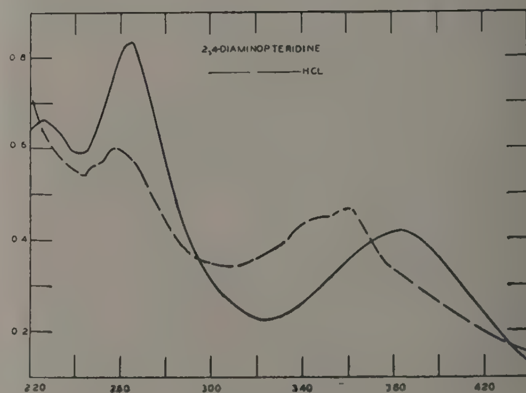


Fig. 7.

l'influence modifiante du noyau condensé dans l'ordre noté ci-dessus.

Lorsque les régions de l'ultraviolet et de l'infrarouge sont examinées pour trouver les changements dans la formation des chlorhydrates qui peuvent être corrélatifs, on notera que la pyrimidine et la pteridine sont hypsochromiques, tandis que les deux autres

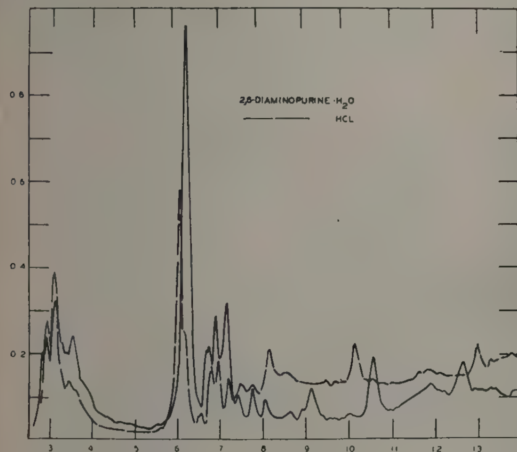


Fig. 8.

membres de la série sont bathochromiques. Cette similitude est répétée dans la région de l'infrarouge, car la bande prononcée à 6,63 μ, qui se trouve pour les chlorhydrates de pyrimidine et de pteridine, manque pour la purine et l'isopurine.

Donc, on voit qu'en réunissant les données d'un groupe assez grand de composés, on peut conclure, par l'étude du spectre, à la formation d'un sel.

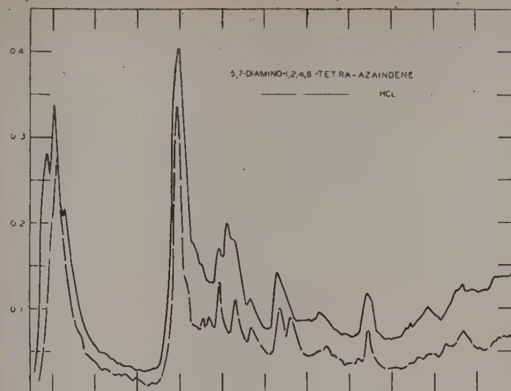


Fig. 9.

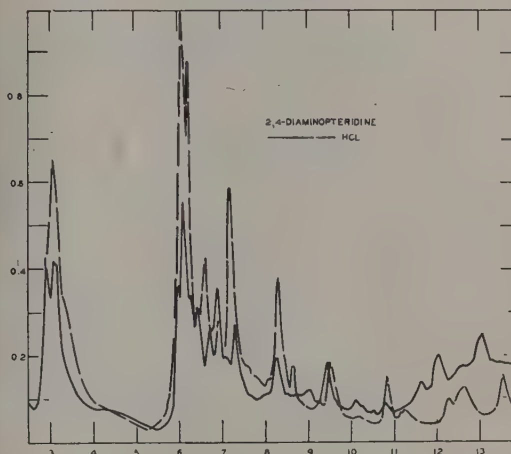


Fig. 10.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Stimson Sr. M. M. et O'Donnell Sr. M. J. — Abstracts, 118 th Meeting. *J. Amer. Chem. Soc.*, 3-8 septembre, 1950, p. 57 C.

[2] Stimson Sr. M. M. et O'Donnell Sr. M. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1805.

[3] Loofbourow et Stimson. — *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 844. Stimson Sr. M. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1470. Cavalieri et Bendich. — *Ibid.*, 1950, **72**, 2587. Boarland et Mc Omie. — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3712; 1952, p. 3722.

[4] Albert. — *Ibid.*, 1952, p. 4219.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 393.

NOUVEAUX RÉSULTATS POUR LE SPECTRE DES MOLÉCULES DE L'HYDROGÈNE ET DE SES ISOTOPES (*)

Par G. H. DIEKE,

The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland (États-Unis).

A cause de son importance fondamentale comme spectre de la molécule la plus simple et de l'existence de six variétés isotopiques H_2, DH, D_2, TH, TD et T_2, le spectre moléculaire de l'hydrogène

(*) Ces recherches ont été faites avec l'aide de l'« *Atomic Energie Commission* ».

mérite une attention particulière. Avec la collaboration de MM. S. P. Cunningham et F. T. Byrne, les spectres à haute dispersion des six isotopes ont été photographiés. Nous avons presque terminé les mesures de longueurs d'onde, et les analyses sont en bonne voie. Les spectres entre 3 000 et 120 00 Å comprennent ensemble 60 000 raies. Récemment, S. Porto a étendu les mesures dans l'infrarouge jusqu'à 2,3 μ.

F. S. Tomkins a effectué des mesures interférométriques pour résoudre la structure du triplet de T_2, pour lequel les conditions de finesse des raies sont les plus favorables. La comparaison des différentes variétés isotopiques permet de résoudre certaines difficultés d'interprétation, d'étendre la classification et d'obtenir des valeurs beaucoup plus précises des constantes moléculaires, car les expressions des énergies de rotation et de vibration convergent plus rapidement pour les variétés plus lourdes que pour H_2. Les figures 1 et 2 montrent que les substitutions isotopiques modifient une bande typique de structure simple. La figure 1 est disposée de façon à faire coïncider les raies Q (1) pour les six variétés isotopiques. Elle montre clairement le resserrement des raies de rotation, quand la masse réduite s'accroît. Dans T_2, par exemple, les raies de rotation sont trois fois plus proches les unes des autres que dans H_2

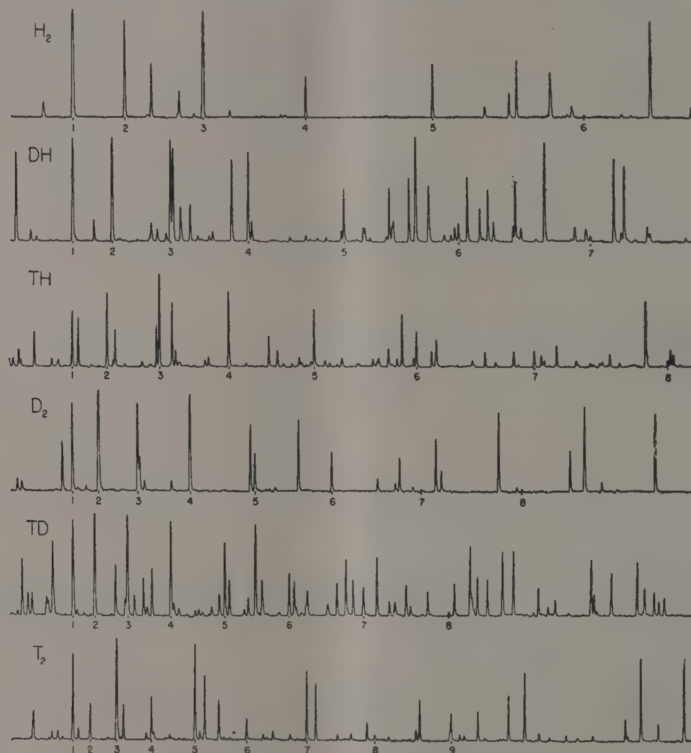


Fig. 1. — Branche Q de la bande $0 \to 0$ du système de Fulcher ($3\,p^3\,\Pi - 2\,s^3\,\Sigma$) pour les six variétés isotopiques. Les bandes ont été décalées pour faire coïncider les raies Q (1) des six variétés. La véritable position relative des bandes est visible figure 2.

La figure 1 montre aussi l'influence du spin nucléaire avec H_2, T_2, où le noyau est de spin $\frac{1}{2}$, qui ont des raies impaires trois fois plus intenses que les paires. Pour D_2, de spin 1 et où s'applique la statistique de Bose-Einstein, les raies paires sont deux fois plus intenses. Il n'y a pas d'alternances d'intensité pour les molécules mixtes DH, TH et TD. La figure 2 montre la même bande, reproduite à une plus petite échelle, de façon à pouvoir indiquer aussi les branches R et P, mais sans le décalage qui permettait d'aligner les branches Q. Le décalage entre les origines de la bande, voisines de la raie Q_1, représente les variations isotopiques des différences d'énergies de vibration au point zéro.

On ne doit pas croire que le spectre de T_2, par exemple, n'est qu'une copie du spectre de H_2, avec une échelle différente pour les énergies de rotation et de vibration. S'il en était ainsi et si l'on pouvait déduire le spectre de toutes les variétés isotopiques de celui de H_2, l'étude détaillée de ces spectres ne vaudrait pas l'effort qu'elle demande.

Il y a, entre les différents états, diverses interactions mal connues qui déforment le spectre. Dans bien des cas, les effets de ces interactions ne peuvent abso-

lument pas être considérés comme petits. Le spectre moléculaire de l'hydrogène est à peu près le seul où l'on puisse étudier en détail ces interactions, et la comparaison des différentes variétés isotopiques est indispensable pour cette étude.

La figure 3 en donne un exemple simple et bien compréhensible. Les énergies de rotation de l'état supérieur $3\,d^1\Sigma$ de la bande reproduite sur la figure sont fortement modifiées par l'interaction entre le mouvement électronique et la rotation (dite couplage L), ce qui montre que la structure des bandes change notablement avec la masse réduite et que l'ordre même de succession des raies est modifié. Comparons, par exemple, H_2 et T_2 : dans le dernier, les raies successives commençant à R (o) forment une série régulière, qui s'étend vers les courtes longueurs d'onde (vers la gauche). Au contraire, dans H_2, les quatre premières raies s'étalent vers la droite, arrivent à un maximum en R (3) et retournent ensuite vers la gauche. Les autres variétés montrent des états intermédiaires. Il semble, au premier abord, au moins pour les petits nombres quantiques de rotation, que l'intervalle de rotation soit plus petit pour D_2 que pour T_2, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre.

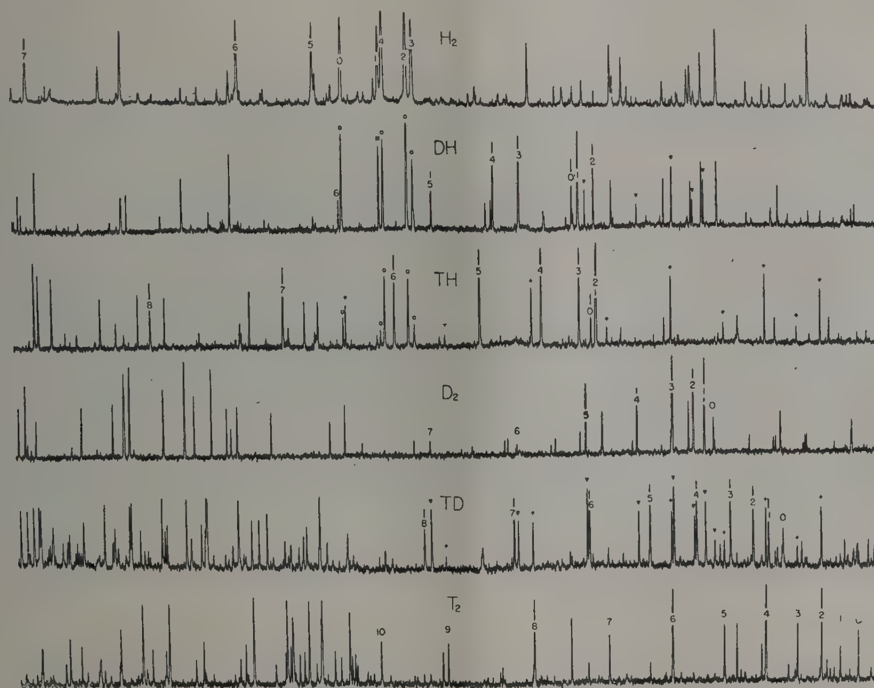


Fig. 2. — La bande o → o du système de Fulcher pour les six variétés isotopiques. Les spectres de H_2, D_2 et T_2 ne montrent aucune impureté décelable. Sur ceux des molécules mixtes, les raies de Fulcher de H_2, D_2 et T_2 sont indiquées respectivement par o, ∇ et + (cercle, triangle et croix).

Une étude de l'interaction, en fonction de la masse réduite, donne immédiatement l'explication. La figure 2 montre un autre aspect caractéristique des spectres des molécules d'hydrogène. Les raies numérotées qui forment la bande o → o du système de Fulcher sont séparées par de nombreuses raies qui appartiennent pour la plupart à des systèmes de bandes différents ce qui, dans la majeure partie du spectre, dissimule les régularités et rend l'analyse plus difficile.

La structure complexe du spectre, accentuée par les interactions qui, dans certains cas, produisent des déplacements d'apparence tout à fait irrégulière, oblige à rechercher des critères physiques qui permettent de confirmer l'exactitude de la classification, déduite tout d'abord de relations numériques entre les raies. Le changement des répartitions d'intensité avec les conditions de la décharge donne des indications très utiles et a été très largement employé. La figure 4 représente une partie du spectre de D_2 vers 5 700 Å. Le spectre supérieur (LT) est donné par un tube à décharge immergé dans l'air liquide et contenant D_2 à très faible pression, celui du milieu (N) correspond aux conditions habituelles (pression environ 1 mm Hg, excitation de grande énergie) et le spectre inférieur (He) est fourni par un mélange d'hélium et de traces de D_2. La région du spectre en question est très compliquée, la plupart des raies sont dues à la transition $3\,d^3\,\Pi,\ \Delta \rightarrow 2\,p^3\,\Pi$. Une première comparaison des spectres supérieur et inférieur montre très peu de ressemblances entre eux, et l'on serait en droit de penser qu'il s'agit de deux spectres tout à fait différents. Cependant toutes les raies de la figure 4 sont des raies de D_2. Dans le spectre supérieur, les conditions d'excitation per-

Fig. 3. — Les branches *R* de la bande o → o du système $3\,d^1\Sigma \rightarrow 2\,p^1\Sigma$ au voisinage de 4 650 Å, montrent la distorsion due aux interactions.

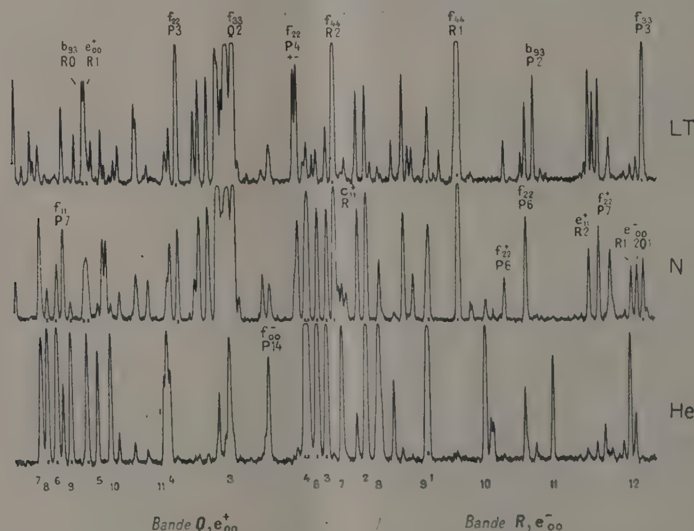


Fig. 4. — Partie du spectre de D_2 voisine de 5 700 Å. Le spectre supérieur (LT) est pris à basse température et basse pression, celui du milieu (N) à la pression de 1 mm Hg et avec une décharge à grande énergie, celui du bas (He) avec des traces de D_2 dans de l'hélium à la pression de 200 mm Hg. Les branches R' et Q^+ de $3\,d^3\Pi_0 \rightarrow 2\,p^3\Pi$ marquées au bas $(e_{00})\,f_{33}$ correspondent à la bande 3 — 3 de $3\,d^3\Delta \rightarrow 2\,p_3\Pi$, ...

mettent de s'écarter beaucoup de l'équilibre thermique, avec un manque d'états supérieurs de rotation et un excès d'états supérieurs de vibration. Dans la décharge avec un surplus d'hélium, les molécules excitées ont l'occasion, par les collisions avec l'hélium, de revenir à leur état d'équilibre avant d'avoir pu rayonner. Cela élève la température de rotation et abaisse la température de vibration et, par suite, change la distribution des états électroniques. Dans le spectre du milieu de la figure 4, les conditions sont intermédiaires entre celles des deux autres. Dans le spectre inférieur, deux branches de la bande $0 \rightarrow 0$ de la transition $3\,d^3\Pi \rightarrow 2\,p^3\Pi$ sont indiquées (marquées e_{00}). Ces régularités se voient clairement dans le spectre inférieur et peuvent être reconnues aisément et sûrement. Elles sont, au contraire, complètement dissimulées sur le spectre supérieur, où des raies des autres bandes se mêlent à la bande étudiée, particulièrement les transitions de vibration du système $3\,d^3\Delta \rightarrow 2\,p^3\Pi$ (marquées f_{33} et f_{44}).

Par de tels changements des conditions d'excitation, et par d'autres procédés, on a pu analyser tous les systèmes de bandes importants des six variétés isotopiques et obtenir, sur la structure du spectre de la molécule d'hydrogène, des renseignements très complets que n'aurait pu donner l'étude du seul spectre de H_2. Le nombre des raies à étudier est tel qu'il nous faudra plusieurs années pour finir le travail.

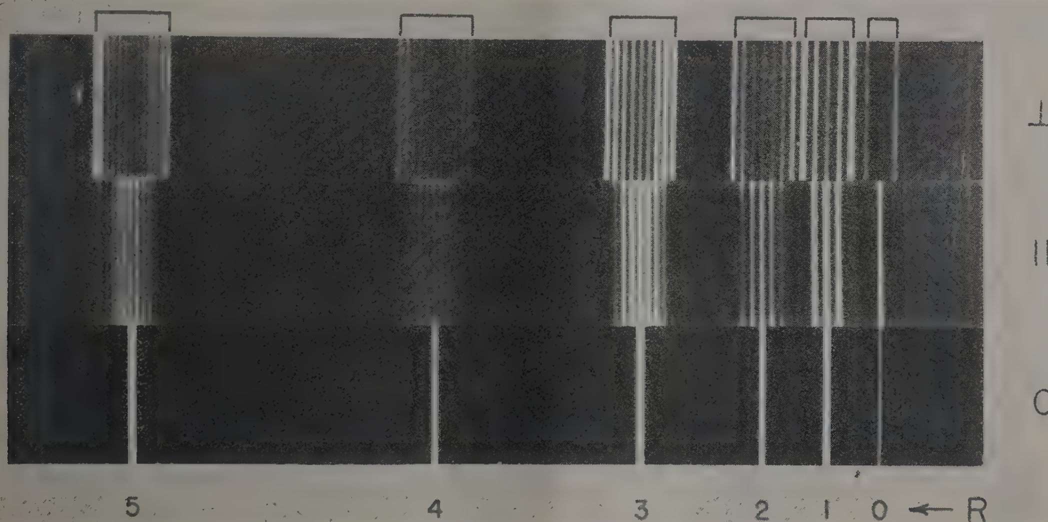


Fig. 5. — L'effet Zeeman de la bande $0 \rightarrow 0$ de $3\,d^1\Sigma \rightarrow 2\,p^1\Sigma$ pour D_2.

L'effet Zeeman a toujours fourni une aide précieuse pour le classement des raies des spectres d'atomes. Dans le cas des spectres de molécules, son emploi a été relativement restreint, car les conditions pour obtenir des figures de Zeeman bien résolues sont beaucoup moins favorables. Dans le spectre de la molécule d'hydrogène, l'effet Zeeman affecte, comme l'indiquent Dufour et Croze, un grand nombre de raies. Récemment, on a réussi à obtenir des photographies de spectres des six variétés isotopiques dans un champ magnétique fort, et des milliers de raies présentent un effet Zeeman appréciable, dont beaucoup avec des figures complètement résolues. La figure 5 en montre un exemple. Dans ce cas, comme les états inférieurs ne sont pas dissociés, les raies montrent la structure de l'état supérieur. La figure montre nettement la dissociation des raies en $2\,k' + 1$ composantes. De tels effets Zeeman sont très précieux quand il y a doute dans le classement ou l'interprétation.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie. — Pour un exposé général de la structure du spectre de H_2, *voir* : O. W. Richardson, *la molécule d'hydrogène et son spectre*, New-Haven, 1934. Il n'a encore été publié que très peu de détails sur le spectre des molécules contenant du tritium (4). Des renseignements complémentaires sont contenus dans certains rapports A. E. C., notamment JHU—4 (1950); NO—692 (1950); NO—693 (1951) et NO—694 (1952) qui contient une bibliographie détaillée du sujet.

[1] Dufour A. — *J. Physique, Rad.*, 1909, **8**, p. 237.

[2] Croze F. — *Ann. Physique*, 1914, **1**, p. 35.

[3] Dieke G.H., Cunningham et Byrne F.T. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, p. 81.

[4] Dieke G. H. et Tomkins F. S. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, p. 283; *Phys. Rev.*, 1951, **82**, p. 796; Dieke G. H. et Cunningham S.P.—*J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **42**, p. 187.

UN EXEMPLE DE DÉTERMINATION PAR APPROXIMATION DE L'ÉMETTEUR D'UN NOUVEAU SPECTRE PRODUIT PAR DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Par M[lle] L. REINEBECK.
Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max Planck Gesellschaft, Hechingen (Allemagne).

Il s'agit d'un spectre d'émission, situé dans le visible entre 5 000 et 6 500 Å, observé d'abord avec le benzène, et qui fut appelé spectre *T*. Il se produisait, dans le stade préliminaire de la décharge, dans un milieu contenant beaucoup de molécules d'hélium et peu de benzène et, par conséquent, avec de grandes

TABLEAU I.
Spectres T.

Substance.		He.	Ne.	Az.	Remarques.
A. Benzène		+	—	—	Le premier observé
Toluène	—CH_3	+			
Benzonitrile	—CN	+			
Diphényle		+			
Diphénylméthane	—C—	+		—	
Dibenzyle	—C—C—	+		—	
Styrol	—C=C	+		—	
Stylbène	—C=C—	+			
B. Chlorobenzène	—Cl	+			Très faible
Aniline	—NH_2	?			Existence douteuse
Phénol	—OH	—			
C. Naphtalène		+	—	—	Plus intense que pour le benzène, très pur, très peu de H_2
Anthracène		?			Existence douteuse
Pyridine	N	+			
Éthylène	$CH_2=CH_2$	+			
Butadiène	$H_2C=CH-CH=CH_2$	+			
Hexane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$				Beaucoup de H_2
Phénylacétylène	—C≡CH		+	+	Très intense
Acétylène	CH≡CH	+	+	+	Le plus intense observé

vitesses électroniques dans la colonne positive de la décharge. Dans ces conditions, se produisent, en outre, les spectres connus des fragments C_2, CH et H_2.

En poursuivant les recherches sur des dérivés benzéniques simples, on a constaté la production du même spectre par un grand nombre de substances dans les mêmes conditions, en mélange avec l'hélium (Tabl. I, Groupe A). Si l'on remplace l'hélium par le néon ou l'argon, la vitesse des électrons dans la décharge est plus faible, et le spectre T ne se produit plus.

L'apparition du même spectre pour différentes substances montre qu'il ne peut s'agir d'un spectre moléculaire, mais que l'émetteur devait provenir de parties communes aux différentes molécules. Avec les dérivés benzéniques employés, la forte excitation produite par la décharge dans l'hélium est nécessaire pour faire apparaître le spectre T.

Le groupe B (Tabl. I) comprend des dérivés benzéniques avec lesquels, même employant l'hélium, le spectre T n'apparaît pas ou ne se dessine que très faiblement. La présence du noyau benzénique ne suffit donc pas pour qu'on puisse prédire l'apparition du spectre T.

Dans le groupe C, la naphtalène donne un spectre T intense, qui manque pour l'anthracène, ce qui n'avait pas pu être prouvé jusqu'à présent. Il réapparaît avec la pyridine, bien que le noyau soit interrompu par un atome d'azote. Les combinaisons aromatiques présentent donc de grandes différences dans leur comportement.

Les substances du groupe D montrent que le spectre T peut apparaître aussi pour des substances non aromatiques (éthylène et butadiène) à condition qu'elles possèdent au moins une liaison $C = C$: en effet, ni l'hexane ni le cyclohexane ne le donnent.

L'étude du phénylacétylène a été capitale pour la détermination de l'émetteur (Tabl. I, groupe E). Le spectre T y est très intense, et s'observe même dans la décharge du néon et de l'argon. Avec cette molécule, de faibles vitesses électroniques dans la décharge suffisent pour produire l'émetteur du spectre T. Cela conduisait à rendre le substituant responsable de ce comportement. Nous avons donc étudié l'acétylène lui-même avec lequel, mélangé au néon et à l'argon, on observe le spectre T. L'intensité en est même plus forte que pour toutes les autres substances figurant dans le tableau.

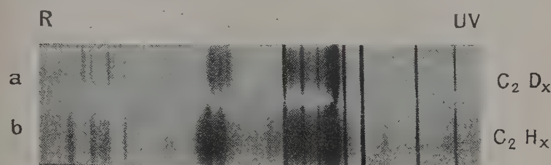


Fig. 1.

A ce stade de nos recherches, nous avons cru avoir trouvé l'émetteur du spectre T dans un groupe C_2H_x, où x pouvait prendre les valeurs 1, 2 ou 3. Pour préciser cette valeur de x, nous avons étudié le deutéroacétylène (*fig.* 1). C_2D_2 (spectre *a*) montre un spectre correspondant qui montre, par rapport au spectre T de C_2H_2 (spectre *b*) des déplacements notables : ce déplacement isotopique montre donc la présence d'hydrogène dans l'émetteur.

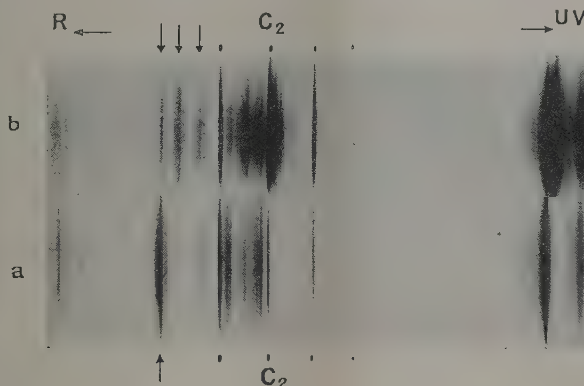


Fig. 2. — Spectre *a* : introduction de C_2H_2; spectre *b* : introduction du mélange C_2HD, C_2H_2, C_2D_2.

L'étude d'un mélange de C_2HD, C_2H_2 et C_2D_2 (*fig.* 2) a prouvé que C_2HD donne un nouveau spectre T. La figure montre la division de l'émission du mélange en trois spectres, clairement reconnaissables aux têtes de bandes indiquées. La séparation en trois spectres confirme l'existence d'un émetteur à deux atomes d'hydrogène. Si l'émetteur ne contenait qu'un atome d'hydrogène, on n'aurait obtenu avec le mélange que deux spectres. Avec trois atomes d'hydrogène ou plus, on aurait dû avoir quatre spectres superposés, ou davantage. Il faut donc abandonner l'hypothèse qu'il s'agit de fragments comme C_2H ou C_2H_3.

Une étude d'absorption a permis un pas de plus vers l'explication. Si l'on envoie, à travers la décharge dans l'acétylène, la lumière d'une lampe à hydrogène, on obtient, faiblement, l'absorption connue du diacétylène entre 2 800 et 2 400 Å. Une fois la décharge interrompue, il n'apparaît aucune absorption dans

ce domaine. L'acétylène subit donc, dans la décharge, une dimérisation qui forme du diacétylène.

Des essais furent effectués avec du diacétylène dans la décharge lumineuse : cette molécule produit un spectre *T* extraordinairement intense, huit fois plus que celui de l'acétylène, et contrairement au cas des autres carbures, ce spectre apparaît *seul*, sans ceux de C_2 et CH. L'émetteur du spectre *T* accompagne donc la décharge dans le diacétylène, sans que la molécule de cette substance soit détruite en quantité appréciable.

Doit-on, par conséquent, considérer le diacétylène lui-même comme l'émetteur du spectre *T* ? La formation de diacétylène, lors d'une décharge dans l'acétylène, appuie cette hypothèse, mais la plus forte indication en sa faveur est présentée par le spectre lui-même (*fig.* 3). La figure 3 donne la photographie du spectre *T* du diacétylène, photographié



Fig. 3. — Les spectres témoins de Ne sont 2 mm au-dessous des inscriptions.

avec deux temps de pose différents pour présenter aussi les bandes les plus faibles. Les bandes du spectre montrent des vibrations qui concordent bien avec les vibrations du diacétylène pour l'infrarouge et le spectre Raman (rassemblées dans le tableau II). Ces recherches ont été poursuivies en 1935-1937 par Tim et Mecke, Gänswein et Mecke ainsi que Bartholomé et Karweil. Les derniers résultats de Vallence Jones, en 1952, figurent aussi dans le tableau : ils établissent l'existence de la vibration fondamentale $\nu_3 = 874$ cm^{-1}. Pour apprécier les écarts, il faut tenir compte de ce qu'on ne mesure pas l'origine des bandes, mais seulement leurs têtes, particulièrement les raies de rotations les plus fortes de la tête (les lectures dans le rouge sont, par suite, particulièrement peu précises). Il est à remarquer que la seule vibration non entièrement symétrique ν_7 apparaissait toujours doublée, ce qui signifie que seuls les nombres quantiques 0, 2 et 4 sont observés.

TABLEAU II.

Comparaison des vibrations observées avec les spectres infrarouges et Raman
(ceux-ci d'après A. V. JONES, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1952, **211**, 285).

Observations de Jones.	Spectre *T*.	Différences.	Remarques.
$\nu_2 = 2\,184$ cm^{-1}...	2 175 cm^{-1}	−9 cm^{-1}	Fondamental
	2 160	−24	Combinaisons
	2 177	−7	Combinaisons
$\nu_3 = 874$ cm^{-1}....	875	+1	Fondamental
	878	+4	Combinaisons
	863	−11	Combinaisons
	877	+3	Combinaisons
	866	−8	Combinaisons
$\nu_7 = 482$ cm^{-1}.... $2\nu_7 = 964$ cm^{-1}....	968	+4	Fondamental
	971	+7	Combinaisons
	954	−10	Combinaisons
	965	+1	Combinaisons

Les 15 bandes les plus fortes s'accordent ainsi toutes parfaitement avec trois des vibrations Raman connues.

Le bon accord des vibrations du spectre *T*, avec les vibrations du diacétylène dans l'état fondamental, permet de conclure à une transition vers l'état fondamental de la molécule : cette transition doit alors être décelable aussi par absorption. On n'a pas réussi jusqu'à présent à trouver cette absorption, malgré des recherches utilisant un parcours de 16 m dans la substance (par réflexion multiple) et des pressions de vapeur de 200 mm. Ce résultat négatif n'est pas en faveur de l'explication exposée dans ce qui précède, et qui considère le diacétylène comme émetteur du spectre *T*. Il y aurait donc une transition à partir d'un état excité, qu'on n'a pas trouvé par absorption. Par contre, ni pour la décharge lumineuse, ni pour la fluorescence, nous n'avons observé dans l'ultraviolet *aucune* émission qui corresponde à l'absorption connue du diacétylène à 2 800 Å.

(Un article plus complet sera publié dans *Z. Naturforschung.*)

SPECTRES D'ABSORPTION DU SÉLÉNOPHÈNE ET DU N-MÉTHYLPYRROLE DANS LA RÉGION DE SCHUMANN

Par G. MILAZZO,

Istituto di Sanità, Laboratorio di Chimica, Rome (Italie),

et E. MIESCHER,

Physikalische Anstalt der Universität, Bâle (Suisse).

Les spectres fournis par ces deux composés présentent un aspect analogue.

Le spectre du sélénophène s'inscrit, à première vue, comme un continu, présentant trois maxima surimposés très faibles, mais dont la réalité est démontrée par le fait qu'ils se présentent régulièrement et toujours au même point dans les courbes photométriques des différents spectres.

Dans le spectre du méthylpyrrole on peut distinguer trois systèmes : le premier de 1900 à 1810 Å, le deuxième de 1810 à 1750 Å et le troisième de 1750 à 1650 Å. Le premier système montre plusieurs bandes nettes du côté des plus grandes longueurs d'onde, tandis que la partie du côté des plus courtes longueurs d'onde est partiellement couverte par un continu, provenant du deuxième système, qui rend les bandes à peine visibles. Les bandes du deuxième et du troisième système se ressemblent entre elles, car elles se présentent comme des maxima très aplatis d'une absorption continue. L'intensité des divers systèmes observés dans le sélénophène et le méthylpyrrole, exprimée sous une forme de coefficient d'extinction molaire ε, est de l'ordre de grandeur de 2 000-3 000 et correspond par conséquent à des transitions électroniques permises.

Étant donné que les différences entre les nombres d'onde correspondants semblent être trop élevées pour pouvoir être considérées comme énergie de vibration, les trois bandes observées dans le spectre du sélénophène doivent être attribuées à trois transitions électroniques différentes.

Cette hypothèse est confirmée par la considération que l'absorption continue très intense indique une dissociation photochimique très prononcée, et que si la molécule à l'état excité est tellement instable que l'absorption de lumière en provoque la dissociation (absorption continue), il est très improbable qu'on puisse observer encore des bandes de vibration. Les mêmes considérations s'appliquent également au méthylpyrrole. La différence d'aspect entre les bandes du premier système jusqu'à 1810 et les bandes suivantes est trop frappante et, par conséquent, le premier système peut être bien isolé. Les bandes suivantes doivent être aussi attribuées à deux systèmes différents, les considérations développées à propos du sélénophène étant également valables, étant donné qu'un état électronique instable ne saurait expliquer une énergie de vibration d'environ 4 000 cm^{-1}.

Le matériel expérimental ne permet aucune analyse de ces systèmes; il semble seulement que nous pouvons affirmer dans ces deux molécules, avec une probabilité raisonnable, l'existence de trois niveaux électroniques instables qui représentent les états supérieurs des transitions observées.

Considérations générales (par G. Milazzo). — Il a semblé intéressant de faire la comparaison des spectres de tous les composés simples à noyau à cinq atomes avec un seul hétéroatome. Les données correspondantes ont été rassemblées dans le tableau suivant :

Régions spectrales des systèmes d'absorption des hétérocycles à noyaux pentaatomiques.

Benzène	2 800——2 200		2 200-2 000	2 050-1 850	1 850-1 650	1 600 (Rydberg)
Cyclopentadiène	2 400——2 000			1 980-1 850	–	1 660 »
Furane	2 650-2 480*	–	2 170-1 950	1 900-1 750	–	1 680 »
Pyrrole	2 880-2 540*	–	2 200-1 900	1 870-1 800	1 750-1 650	1 650 »
N-Méthylpyrrole	2 600——2 250		2 200-2 100	1 900-1 810	1 810-1 750	1 720-1 650
Thiophène	2 600-2 200	2 400-2 200	2 200-2 050	1 880——1 600		1 600 (Rydberg)
Sélénophène	2 600-2 400	2 600-2 400	2 100-1 970	1 865	1 828	1 720 »

(*) Extrêmement douteux; spectre de solution $\varepsilon < 0.1$.

Les spectres du furane et du pyrrole dans l'ultraviolet moyen étant constitués par des spectres de solution avec $\varepsilon < 0{,}1$, soit en raison des impuretés qu'ils pourraient contenir, soit en raison de l'existence d'une transition interdite, par exemple singulet → triplet, constituent un cas particulier, et ne peuvent être pris en considération dans la comparaison qui va suivre.

Le cyclopentadiène se distingue des autres molécules cycliques à cinq atomes par le fait qu'il ne dispose que de quatre électrons π seulement, tandis que les autres molécules possèdent, en outre, un couple d'électrons non liants p^2 (s^2 dans le pyrrole et le méthylpyrrole) susceptible d'entrer dans une conjugaison homocyclique avec les quatre électrons π des atomes de carbone. Il a été introduit dans la série comme exemple d'un composé cyclique à caractère diénique pur (absence de conjugaison entre les électrons non liants de l'hétéroatome et les électrons π).

Le benzène aussi a été introduit, étant donné qu'il représente, à l'autre extrême de la série, une substance dans laquelle six électrons forment le sextet électronique caractéristique pour les molécules aromatiques avec conjugaison homocyclique complète.

Un essai d'interprétation de l'ensemble des spectres de ce groupe de composés pourrait être le suivant : le spectre typique d'un composé diénique à noyau fermé est le spectre du cyclopentadiène, certainement attribuable à l'excitation des électrons π du système de doubles liaisons conjuguées.

Tous les autres composés, mentionnés dans le tableau, montrent un système de bandes dans la région de 2 000 Å. Ce système peut être attribué soit à l'excitation de l'un des quatre électrons π, soit à l'excitation de l'un des deux électrons du couple non liant de l'hétéroatome, soit encore au système de six électrons de type benzénoïde (dans le cas où la formation d'un pareil sextet serait possible par conjugaison homocyclique entre les quatre électrons π et les deux électrons du couple non liant).

Après la comparaison des spectres du furane et du pyrrole avec les spectres des composés saturés tétrahydrofurane et pyrrolidine, par des considérations qui ne peuvent être développées en détail ici, il semble extrêmement probable que les systèmes de bandes à 2 000 Å du furane et du pyrrole doivent être attribués à l'excitation d'un des électrons non liants de l'hétéroatome, avec un petit déplacement vers le rouge dans le pyrrole, dû à une interaction, entre le couple d'électrons non liants et les quatre électrons π, plus forte dans le pyrrole que dans le furane.

Le méthylpyrrole peut être considéré comme un terme de transition avec les autres membres de la série. L'effet inductif du groupe CH_3 lié à l'azote augmente la mobilité du couple d'électrons non liants du type benzénoïde par conjugaison homocyclique. Il en résulte un nouveau et faible déplacement vers le rouge du système 2 000 Å du méthylpyrrole, en même temps que l'apparition d'un second niveau électronique, semblable au premier niveau électronique excité du benzène, qui, dans les deux composés, représente le terme supérieur du système de bandes 2 500 Å.

Le fait que la conjugaison homocyclique, entre le couple non liant de l'hétéroatome et les électrons π des C, soit plus prononcée encore dans le thiophène explique aussi un autre déplacement vers le rouge du système 2 000 Å et la présence du niveau électronique supérieur du système de bandes dans l'ultraviolet moyen, ainsi que l'ensemble de ses propriétés chimiques et physiques.

Le membre suivant de la série est le sélénophène, dans lequel les dimensions plus grandes de l'hétéroatome peuvent se manifester par des effets différents. Tandis que l'énergie de liaison moindre du couple d'électrons non liants contribue, d'une part, à faciliter la conjugaison homocyclique (par conséquent présence des niveaux et du comportement benzénoïde), les dimensions plus grandes de l'atome de Se peuvent, d'autre part, engendrer des tensions internes et éventuellement une déformation de la configuration plane du noyau. Cette déformation, devrait entraîner une diminution de la conjugaison homocyclique et, par conséquent, un déplacement vers les plus courtes longueurs d'onde du système à 2 000 Å, correspondant à ce que l'on observe expérimentalement, ainsi qu'un comportement chimique moins semblable à celui du benzène. Une légère déformation, avec sortie possible de l'atome de Se du plan du noyau, est confirmée par les résultats des recherches sur les spectres Raman et infrarouge.

Des calculs par la méthode MO-LCAO sont en train pour vérifier si les conclusions tirées à titre d'essai pourront être confirmées ou non [1].

[1] *Voir* le détail des deux communications séparées dans *Gazzetta Chimica Italiana*, 1953, **83**, 782, 787.

SPECTRE INFRAROUGE DE QUELQUES MONOGLYCÉRIDES (¹)

Par José R. BARCELÒ et Cristobal S. MARTIN,

Institut d'Optique « Daza de Valdès »
et Institut de Physique appliquée « Torres Quevedo », Madrid (Espagne).

Nous avons étudié le spectre infrarouge de divers monoglycérides, produits qui ont été préparés par synthèse au laboratoire. Tous les acides, qui interviennent dans les monoglycérides étudiés, sont de chaîne normale ; les uns acides saturés de chaîne courte, les autres acides saturés de chaîne longue, et d'autres acides non saturés de chaîne longue.

Les spectres ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge Hilger, modèle D 209 en employant un faisceau simple. On a employé des prismes de ClNa et BrK, en ayant examiné le spectre 5 000 à 400 K; dans la partie des plus grandes fréquences correspondantes au prisme de BrK apparaissent seulement quelques bandes de faible intensité, qui n'ont pas été représentées dans les figures.

Plus de détails sur la partie expérimentale, la préparation des monoglycérides et les travaux en relation avec ces produits, pourraient se voir dans d'autres publications [1], [2], [3] et [4].

Les propriétés physiques des divers monoglycérides considérés ont obligé à les étudier en différents états physiques; soit liquides (purs ou en dissolution), soit solides. On observe immédiatement que ceux étudiés à l'état solide présentent un plus grand nombre de bandes d'absorption, comme l'ont déjà fait remarquer Jones et al [5]. Cette plus grande résolution ne provient pas de ce que les solides correspondent à des acides avec un plus grand nombre d'atomes de carbone, puisque la monopalmitine et la monostéarine possèdent plus de bandes d'absorption que la monooléine et la monoricinoléine, quoique le nombre d'atomes de carbone chez les trois dernières soit le même ; dans le cas de la monolaurine, on a étudié l'absorption infrarouge aussi bien en forme solide que dissoute, et l'on peut facilement observer la plus grande richesse de bandes si le corps se trouve à l'état solide.

Les premiers termes dont les acides possèdent 3, 4, 5 et 6 atomes de carbone, bien qu'ils aient été étudiés à l'état liquide, présentent un plus grand nombre de bandes que les termes supérieurs dissous.

Jones et al. [5] font remarquer que, dans la zone 1180-1350 K, il existe des bandes qui ont une certaine uniformité d'espace et d'intensité, caractéristiques du spectre à l'état solide, et qui n'apparaissent pas dans le spectre des solutions. Limitant cette zone à la région 1200-1400 K, on a pu constater que, dans les spectres des monoglycérides d'acides supérieurs, ce qui a été indiqué se retrouve, mais pas dans ceux des acides des premiers termes, chez lesquels ces séries de bandes existent, bien que moins abondantes, aussi en solution. Seule la monopropionine, dont on a pris le spectre à partir du liquide pur, sans emploi de dissolvant, ne présente pas ces bandes espacées.

OH, vibration de valence (stretching). — Cette bande, présente, comme il est naturel, dans tous les monoglycérides, subit un déplacement en rapport avec la longueur de la chaîne d'acide qui la forme ainsi qu'on peut le voir dans les données citées à la suite.

C_3 : 3 275 C_4 : 3 330 C_5 : 3 345 C_6 : 3 330 (?)
C_{12} : 3 390 C_{16} : 3 475 C_{18} : 3 475 (?)
Oléique C_{18} : 3 350 Ricinoléique C_{18} : 3 350

Il y a déplacement vers les grandes fréquences, à mesure que croît la longueur de la chaîne. Pour les acides non saturés, ce déplacement est moindre que pour les acides saturés de même nombre d'atomes de carbone. Dans la glycérine [1], la fréquence de cette bande est légèrement moindre que celle de la monopropionine.

Il est intéressant de comparer l'intensité de cette bande avec la suivante, produite par le CH « stretching ». Dans les premiers termes, l'intensité de la bande de OH est plus grande, dans la monolaurine l'intensité des deux est pratiquement la même, cette intensité de la bande de OH, dans les monoglycérides des acides de 16 et 18 atomes de carbone saturés, étant moindre et pratiquement égale dans ceux d'acides non saturés de 18 atomes de carbone; dans la glycérine, l'intensité de la bande de la vibration de valence de OH (stretching) est beaucoup plus grande que celle de CH.

CH, vibration de valence (stretching). — Cette bande présente les fréquences suivantes, selon le nombre d'atomes de carbone de l'acide.

C_3 : 2 870 C_4 : 2 920 C_5 : 2 915 C_6 : 2 905
C_{12} : 2 845 C_{16} : 2 830 C_{18} : 2 820
Oléique C_{18} : 2 845 Ricinoléique C_{18} : 2 850

En passant de l'acide C_3 à C_4, il y a un fort déplacement vers les grandes fréquences, tandis que, dans les termes suivants, il arrive le contraire ; on remarque un petit déplacement vers les courtes fréquences à mesure que la chaîne de l'acide s'allonge. Il correspond aux monoglycérides d'acides non saturés une fréquence légèrement plus grande qu'à ceux des acides saturés, de même nombre d'atomes de carbone.

(¹) Paraîtra un extenso dans *Anales de Fisica y Quimica.*

La position de cette bande dans la glycérine n'est pas très différente de celle qu'elle a dans la monopropionine.

CO, vibration de valence (stretching). — Cette bande est très intense, elle présente une fréquence pratiquement constante dans les monoglycérides d'acides inférieurs avec une valeur de 1735 *K*; dans les acides supérieurs elle est légèrement moindre (1711 *K*) dans les saturés, et un peu plus grande (1752 *K*) dans les non saturés. Cette bande est double dans les triglycérides (huiles), une des fréquences coïncidant avec celle des monoglycérides et l'autre étant un peu plus grande. Dans les acides ou dans la glycérine, cette fréquence correspond à des chiffres plus bas.

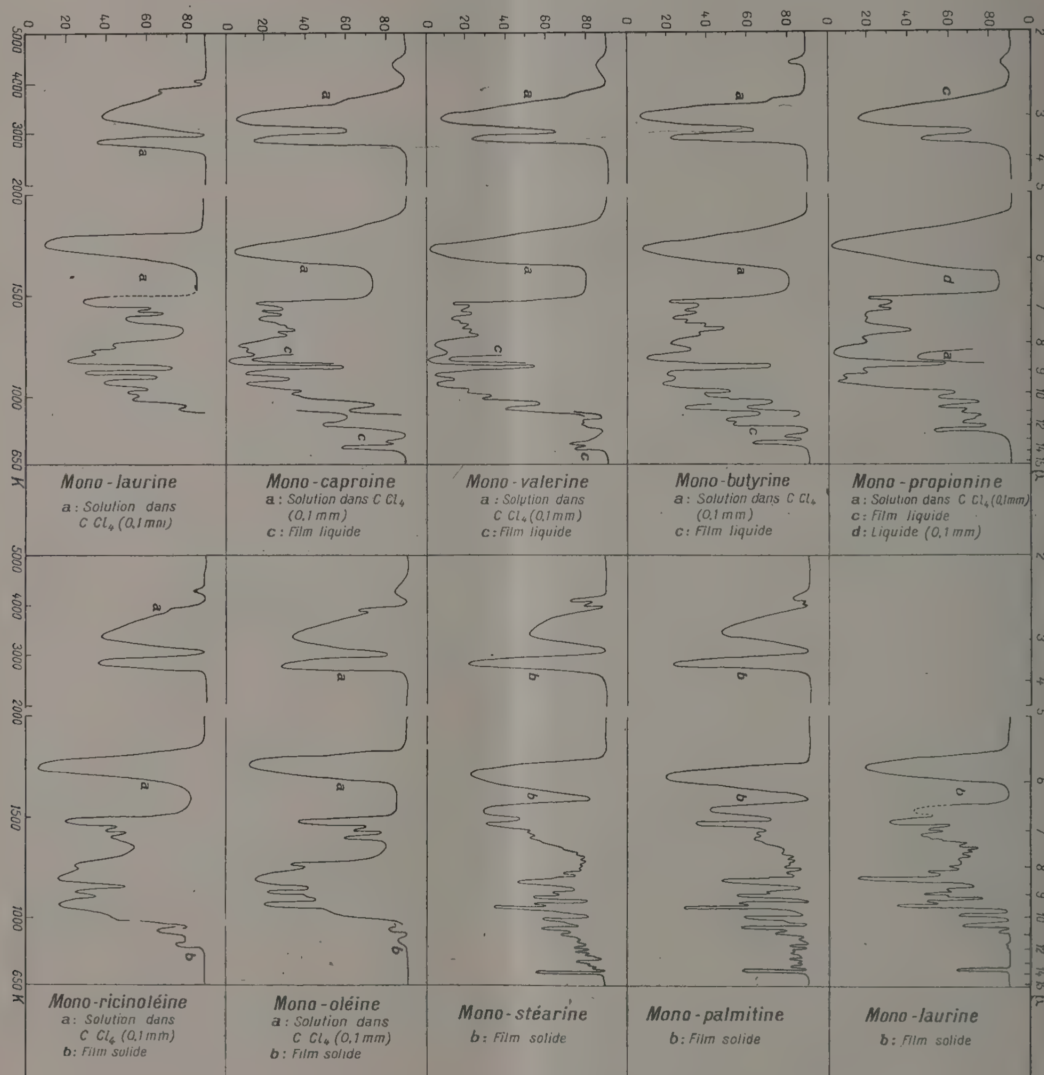


Fig. — Le spectre infrarouge de quelques monoglycérides.

CH, vibration de déformation (bending). — Deux bandes lui correspondent dans tous les monoglycérides. L'une, de fréquence moyenne 1463 *K*, a la même fréquence dans la glycérine et les triglycérides (huiles). L'autre bande a, dans tous les monoglycérides, la fréquence 1387 *K*; elle est intense dans ceux de chaîne courte, et de moyenne intensité dans ceux de chaîne longue.

Entre ces deux bandes, il en existe une troisième avec de petites variations de fréquence dont la valeur moyenne est de 1420 *K*. Cette bande s'observe aussi dans les huiles et semble produite par la vibration CH

de déformation (bending). Kuhrt et al. [2] l'attribuent au OH « bending », mais dans ce cas elle ne devrait pas se présenter dans les huiles.

Zone de 1389 à 1183 *K*. — Cette zone présente une grande différence dans les divers monoglycérides. C'est la zone spécialement étudiée par Jones et al. [5] sous le titre : *Progression de bandes dans le spectre infrarouge des acides gras et des composés en rapport avec eux.* On indique là, qu'il serait possible que ces bandes soient produites par l'interaction entre les vibrations de groupes méthyléniques voisins en chaînes linéaires polyméthyléniques, comme il est prédit dans le travail théorique de Deeds et Shaffer [6]; ces derniers investigateurs ne limitent pas cette action à l'état solide.

Dans notre cas, cette succession de bandes se présente à l'état solide et en dissolution, mais pour ce dernier état seulement chez les monoglycérides d'acides de chaîne courte. Ainsi la monobutyrine présente dans cette région quatre bandes; la monovalérine, quatre autres; la monocaproïne, cinq; la monolaurine solide, sept (mais en solution deux seulement); la monopalmitine, sept; la monostéarine, huit. Les monoglycérides des acides non saturés (C_{18}) en solution présentent seulement une bande et la monopropionine liquide pure seulement deux bandes.

Une de ces bandes, présente chez tous (l'unique dans la monoléine et monoricinoléine) de fréquence 1280-1243 *K*, est peut-être produite par le groupe CO.

$-\overset{\|}{C}-O-$, vibration de valence (stretching). — Une bande, de fréquence moyenne 1183 *K*, se trouve présente dans tous les monoglycérides avec de petites variations dans sa fréquence, qui paraissent indiquer qu'elle diminune un peu quand la longueur de la chaîne de l'acide augmente. L'intensité de cette bande est grande dans les premiers termes jusqu'à l'acide de 12 atomes de carbone, se faisant ensuite moindre pour les acides saturés. Cette bande n'existe pas dans les acides (au moins de chaîne longue), ni dans la glycérine. Dans les huiles il existe une bande très intense, de fréquence 1160 *K*, attribuée [1] au $-\overset{\|}{C}-O-$ stretching. Kuhrt et al. [2] attribuent la fréquence 1183 des monoglycérides à cette même forme de vibration.

Une bande, vers la fréquence 1100 *K*, existe dans tous les monoglycérides avec assez de variation dans la fréquence, sans qu'on puisse mettre en rapport cette variation avec la longueur de la chaîne de l'acide. Dans la glycérine, il y a une bande à 1108 *K*, qui a peut-être la même origine, c'est-à-dire le CO stretching de l'alcool secondaire.

La bande à 1055, avec de petites variations dans la fréquence, est présente dans tous les monoglycérides. Dans la glycérine, il existe une bande à 1044 *K*; l'origine de cette vibration peut être attribuée au CO stretching de l'alcool primaire.

Zone de 1000 à 700 *K*. — Cette zone, comme celle antérieurement citée, du 1385-1183 *K*, présente de grandes différences entre les divers monoglycérides. Dans les termes correspondants aux acides à chaîne courte, le nombre de bandes n'est pas très grand, son nombre augmentant dans ceux à chaîne longue; dans la monostéarine, le nombre de bandes dans cette région atteint 11, quelques-unes très peu intenses. Dans cette zone aussi, les monoglycérides d'acides de chaîne longue, en solution, présentent un nombre de bandes très petit qui se réduit à deux. Dans cette zone, on comprend généralement les vibrations du squelette carboné.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Barcelò et Bellanato. — *An. Fis. Quim.*, 1953, **49** (B), 557.
[2] Kuhrt, Welch, Blum, Perry et Weber. — *S. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 1952, **29**, 261.
[3] Kuhrt, Welch, Blum, Perry, Weber et Nasset. — *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 1952, **29**, 271.
[4] Martin et Santos. — *An. Fis. y Quim.* 1953, **49** (B), 723.
[5] Jones, McKay et Sinclair. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2575.
[6] Deeds et Shaffer. — Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. *The Ohio State University*, 1951, p. 5.

SPECTRES RAMAN ET STRUCTURES DE QUELQUES COMPOSÉS INORGANIQUES CONTENANT LES IONS NO_2^+ OU NO^+

Par H. GERDING,

avec la collaboration de K. ERIKS, P. M. HEERTJES, H. HOUTGRAAF, L. J. REVALLIER et J. W. M. STEEMAN,

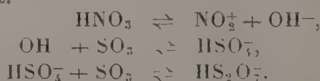
Propaed. anorg. chemisch Laboratorium der Universiteit, Amsterdam (Pays-Bas).

Dans ces dernières années nous avons étudié à Amsterdam au moyen de la spectroscopie Raman les structures encore inconnues de quelques composés d'addition.

A. **$HNO_3.2\,SO_3$** [1]. — Les courbes de fusion du système binaire HNO_3 et SO_3 montrent l'existence d'un composé bien défini $HNO_3.2\,SO_3$ (point de fusion 105,6°). Les fréquences Raman et les facteurs de dépolarisation ρ des raies Raman ont été étudiés à 120°. On peut déduire des spectres obtenus que les raies Raman, attribuables aux molécules HNO_3 et SO_3, ainsi qu'à l'ion NO_3^- sont absentes. La raie la plus intense possède la fréquence 1402 cm^{-1} et elle est fortement polarisée dans des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique [2].

Elle est généralement attribuée à l'ion NO_2^+ dans ces mélanges. Le corps N_2O_5 solide — composé d'ions NO_2^+ et NO_3^- — [3] a cette même raie, qui correspond à la vibration symétrique de l'ion NO_2^+ (*linéaire* comme le CO_2) [4].

La présence de la raie 1402 à forte intensité rend probable l'existence des réactions suivantes quand on mélange HNO_3 et SO_3 dans la proportion moléculaire 1 : 2.



$$HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + OH^-,$$
$$OH^- + SO_3 \rightleftharpoons HSO_4^-,$$
$$HSO_4^- + SO_3 \rightleftharpoons HS_2O_7^-.$$

L'ion HSO_4^- est très stable et se lie facilement à une autre molécule de SO_3, donnant l'ion $HS_2O_7^-$, ion de l'acide pyrosulfurique. La fréquence 1077, intense dans le spectre du $HNO_3.2SO_3$ caractérise l'ion $HS_2O_7^-$ [5] et n'appartient pas à SO_3 libre, dont les autres fréquences [6] manquent dans le spectre.

B. Le spectre Raman d'un mélange liquide de composition $HNO_3.SO_3$ (il n'existe pas un composé solide de cette composition) montre que dans ce mélange la réaction



$$HNO_3 + SO_3 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^-$$

se produit fortement.

La raie 1402 du NO_2^+ et les raies Raman de l'ion HSO_4^- se trouvent dans le spectre du mélange et possèdent une forte intensité. On trouve des indications, en même temps, d'une faible quantité de HNO_3 inaltéré et de peu de H_2SO_4 [7]. Le mélange $HNO_3.\frac{1}{2}SO_3$ aussi contient une quantité considérable d'ions NO_2^+ et HSO_4^-.

C. **Mélanges de HNO_3 et BF_3** [8]. — La molécule de BF_3 — isostère avec SO_3 — possède la même structure plane, avec la symétrie D_{3h}, que SO_3. BF_3 peut aussi se lier à des autres molécules tout en complétant son octet. On peut s'attendre à des réactions entre HNO_3 et BF_3, analogues à celles entre HNO_3 et SO_3.

Dans des mélanges de composition $HNO_3.\frac{1}{2}BF_3$ et $HNO_3.BF_3$ la réaction



$$HONO_2 + BF_3 \rightarrow NO_2^+ + BF_3OH^-$$

se produit assez fortement selon les spectres Raman. La concentration des ions NO_2^+ est plus faible d'ailleurs, dans ces mélanges, que dans les mélanges correspondants de HNO_3 et SO_3. L'ion BF_3OH^- se forme d'après la littérature chimique, à savoir dans le composé $BF_3.2H_2O$ ou $[H_3O^+]\,[BF_3OH^-]$ [9].

Le spectre Raman du composé $HNO_3.2BF_3$ (point de fusion 53° C), à l'état liquide, montre le fait remarquable de l'absence (ou presque absence) d'ions NO_2^+. Il faut admettre que, dans ce cas, les deux groupes BF_3 sont attachés directement aux deux atomes d'oxygène libres du $HNO_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!\gg N-OH\right)$, comme dans des composés décrits par Baumgarten et Hennig [10] ($K_2SO_4.BF_3$, $Na_4P_2O_7.4BF_3$, ...).

D. Nous avons étudié aussi les spectres Raman, dans l'état solide, de $N_2O_5.3SO_3$ et d'un composé de la composition moyenne $N_2O_4.3SO_3$ [11]. Ici, de nouveau, la présence de NO_2^+ dans ces deux composés est incontestable. On doit donc les formuler comme $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{=}$ — structure qui vient d'une analyse de la structure crystalline du solide au moyen des rayons X [12] — et $[NO^+.NO_2^+]S_3O_{10}^{=}$. Le spectre Raman du dernier corps contient une raie de fréquence 2 308 cm^{-1}, caractéristique de l'ion NO^+.

E. Une étude pareille du composé $NOCl.AlCl_3$ [13] montre que ce composé à l'état solide et à l'état liquide, doit être écrit : $[NO^+]\,[AlCl_4^-]$. La fréquence (NO^+) est un peu plus basse dans cette molécule (2 236 cm^{-1}) que dans $[NO^+]\,[ClO_4^-]$ (2 313) ou $[NO^+]\,[HSO_4^-]$ (2 340 cm^{-1}). Elle est toutefois beaucoup plus haute que dans la molécule libre

gazeuse NO (1877 cm^{-1}). Il y a encore une certaine interaction mutuelle entre NO^+ dans $NO^+.AlCl_4^-$ et un des atomes de chlore du groupe $AlCl_4^-$, ce qu'on peut représenter par la résonance :



Finalement on a effectué le calcul des constantes de force pour différents champs de force [champ de force, dit de valence (Lechner) [15]; champ de Urey et Bradley [16]; champ de Heath et Linnett [17] pour le groupe $AlCl_4^-$ considéré comme tétraédrique en première approximation.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Gerding H., Steeman J. W. M. et Revallier L. J. — *Rec. Trav. Chim.*, 1950, **69**, 944.

[2] Chédin J. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 295; *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 66.

[3] Grison E., Eriks K. et de Vries J. L. — *Acta Crystall.*, 1950, **3**, 290.

[4] Ingold C. K., Millen D. J. et Poole H. G. — *Nature*, 1946, **158**, 480.
Bennett J. M., Brand J. C. D. et Williams J. — *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 869. Les autres vibrations d'un groupe linéaire comme NO_2^+ sont inactives en Raman.

[5] Comparez : Gerding H. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 55 ($H_2S_2O_7$).

[6] Gerding H., Nijveld W. J. et Muller G. J. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, B **35**, 193.
Gerding H. et Lecomte J. — *Physica*, 1939, **6**, 737.

[7] Gerding H. et Steeman J. W. M. — *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, 1089.

[8] Gerding H., Heertjes P. M., Revallier L. J. et Steeman J. W. M. — *Rec. Trav., Chim.*, 1952, **71**, 501.
Voir aussi : Steeman J. W. M. — *Thèse*, Amsterdam, 1953.

[9] Klinkenberg L. J. et Ketelaar J. A. A. — *Rec. Trav. Chim.*, 1935, **54**, 959.

[10] Baumgarten P. et Hennig H. — *Ber.*, 1939, **72**, 143.

[11] Gerding H. et Eriks K. — *Rec. Trav. Chim.*, 1952, **71**, 773.

[12] Eriks K. — *Thèse*, Amsterdam, 1952.

[13] Gerding H. et Houtgraaf H. — *Rec. Trav. Chim.*, 1953, **72**, 21.
Houtgraaf H. — *Thèse*, Amsterdam, 1954 (à paraître),

[14] Comparez : Seel F. — *Z. Anorg. Chem.*, 1950, **261**, 75,

[15] Lechner F. — *Voir* Kohlrausch K. W. F. — Der Smekal-Raman Effekt, Ergänzungsband, 1938, p. 72.

[16] Urey H. C. et Bradley Ch. H. Jr. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1969.

[17] Heath D. F. et Linnett J. W. — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 873 et 878.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 15, MAI 1954, PAGE 407.

POLARISATION DE LA FLUORESCENCE DE QUELQUES MONOCRISTAUX ORGANIQUES

Par Paul PESTEIL,

Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne, Paris, (France).

Les transitions électroniques des molécules organiques sont caractérisées par leur énergie, leur intensité, leur durée de vie, la structure vibrationnelle des spectres et l'orientation des dipoles par rapport aux éléments de symétrie de ces molécules. Les deux premières propriétés ont été en général bien étudiées et figurent en grand nombre dans des atlas spéciaux; la durée de vie peut être trouvée, soit directement, en la mesurant à l'aide de fluoromètres, soit indirectement, par application des relations bien connues de F. Perrin [1]; ces relations indiquent aussi si la vibration est isotrope, mais, le cas échéant, ne permettent pas de déterminer l'orientation des dipoles. L'analyse vibrationnelle, enfin, permet de reconnaître si une transition est permise ou interdite par la théorie des groupes [2], [3].

Le moyen le plus simple pour déterminer l'orientation du dipole électrique créé par la transition de plus faible énergie, est d'étudier la polarisation de la fluorescence émise par les molécules orientées par un champ cristallin. Soient L, M, N trois directions perpendiculaires liées à la molécule et p, m, g les trois axes de l'ellipsoïde des indices; la connaissance du tableau des carrés des cosinus directeurs des angles que font les axes du trièdre (L, M, N) avec ceux du trièdre (p, m, g) et des rapports des intensités des vibrations respectivement parallèles aux axes p, m, g permet de décider sans ambiguité de l'orientation du dipole dans la molécule.

Les premières recherches de ce genre ont porté sur des lames cristallines minces; l'observation de la fluorescence se faisait dans la direction même de l'excitation [4], [5]. Cette méthode a l'inconvénient de risquer une réabsorption notable du spectre de fluorescence par une impureté. Kastler et Benel, les premiers [6], ont utilisé des prismes parallélépipédiques et une observation à 90° de l'excitation, dans un montage analogue à ceux qu'on utilise pour l'étude de l'effet Raman. C'est un tel montage que j'ai employé, en prenant soin d'exciter les couches superficielles de la surface cristalline observée, car,

de cette façon, on réduit au minimum les dangers d'absorption de la fluorescence par une impureté.

Un monochromateur permet d'isoler une raie dans le spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure (généralement la raie de résonance 2 537 Å); l'image monochromatique d'une fente est projetée sur la surface de l'échantillon. Une première lentille donne une image à l'infini d'un trou T percé dans un papier noir placé devant l'échantillon. Le faisceau de lumière qui passe à travers T tombe ensuite sur un prisme de Wollaston convenablement orienté et une lentille qui donne sur la fente d'un spectrographe Hilger moyen l'image dédoublée de T. On obtient sur la plaque deux spectres; le rapport de leurs noircissements permet de mesurer le rapport des intensités des vibrations horizontale et verticale. En donnant six orientations différentes au cristal, on peut mesurer les trois rapports $\frac{Ig}{Im}$, $\frac{Im}{Ip}$, $\frac{Ip}{Ig}$ dont on déduit l'orientation du dipole dans le plan de la molécule.

Tous les cristaux dont il est fait état ici, sauf celui d'acénaphtène, ont été préparés par M. L. Pichat que je remercie pour son obligeance.

J'ai d'abord vérifié le résultat connu suivant : la polarisation du spectre de fluorescence ne dépend pas de la polarisation de la vibration excitatrice; cela réduit à trois les positions du cristal à étudier.

Les résultats que je vais énumérer concernent des cristaux purs suivants : naphtalène, acénaphtène, diphényle, anthracène et stilbène. J'ai aussi étudié les spectres de fluorescence de l'anthracène en solution dans du stilbène et du tolane et du stilbène en solution dans du tolane et du dibenzyle.

A. **Cristaux purs.** — 1. Naphtalène [7]. — Le spectre de fluorescence du naphtalène va de 3 100 à 3 800 Å. Il est composé de dix bandes. Les tableaux I et II et la figure 1 donnent respectivement les carrés des cosinus directeurs des axes L, M, N avec p, m, g; les résultats expérimentaux concernant la polarisation de chaque bande de fluorescence et une reproduction de microphotogrammes correspondant aux vibrations parallèles à g et à m. On voit :

1° que *I*m est toujours supérieur à *I*g et à *I*p; cela montre que le dipole est parallèle à la largeur, M, de la molécule;

2° que les bandes *a*, *b*, *e*, *h* sont faibles dans le spectre g; les autres sont faibles dans m. Les bandes *c*, *d*, *f*, *g*, *i* proviennent donc probablement d'une transition parallèle à la longueur, L, de la molécule.

Tableau I.

	L.	M.	N.
p	0,000	0,195	0,805
m	0,048	0,767	0,183
g	0,951	0,040	0,007

Tableau II.

Bandes	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	*h.*	*i.*	*j.*
λ (Å)	3 186	3 240	3 285	3 338	3 390	3 440	3 505	3 542	3 605	3 690
$\frac{Im}{Ip}$	6,0	4,7	4,1	3,7	4,0	3,7	3,5	3,7	3,9	4,0
$\frac{Im}{Ig}$	> 10	6,0	3,4	3,1	3,2	2,2	1,7	2,0	1,8	1,8
$\frac{Ig}{Ip}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1,2}$	1,2	1,2	1,3	1,7	1,8	1,7	1,8	1,8

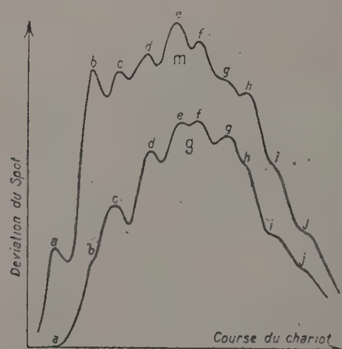


Fig. 1.

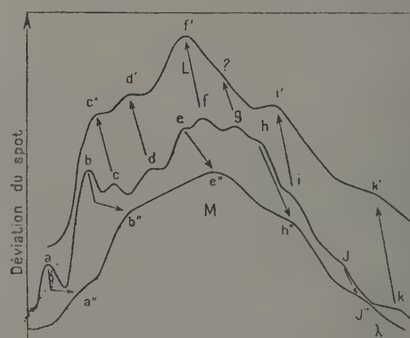


Fig. 2.

Tableau III.

Bandes	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g*	*h.*	*i.*	*j.*
L	–	–	3 252	3 312	–	3 412	?	–	3 596	–
Naphtalène	3 186	3 240	3 285	3 338	3 390	3 440	3 505	3 542	3 605	3 690
M	3 250	3 300	–	–	3 456	–	–	3 606	–	3 754

Il existe donc deux transitions d'inégales intensités dans le spectre de fluorescence du naphtalène. Les bandes *a*, *b*, *e*, *h* proviennent de la transition parallèle à M; les autres bandes de la transition parallèle à L.

2. ACÉNAPHTÈNE [8]. — Des mesures analogues, faites sur un cristal d'acénaphtène, confirment l'existence de deux transitions d'énergies voisines et de polarisations différentes. La figure 2 et le tableau III montrent comment on passe du spectre du naphtalène aux deux spectres de l'acénaphtène qui sont bien séparés grâce à une orientation favorable des molécules (leurs axes sont confondus avec les axes de l'ellipsoïde des indices). Les bandes *a*, *b*, *e*, *h* deviennent plus diffuses à cause de l'alourdissement de la molécule par le groupe $-CH_2-CH_2-$; — les autres bandes restent au contraire assez fines.

3. ANTHRACÈNE [9]. — Le monocristal d'anthracène a un spectre de fluorescence allant de 3 900 à 4 900 Å. La structure vibrationnelle de ce spectre est large et toutes les bandes sont polarisées de la même manière. Le dipole unique, est parallèle à la largeur de la molécule.

4. DIPHÉNYLE [10]. — Le spectre de fluorescence du diphényle va de 3 000 à 3 900 Å; la polarisation est très grande; on ne peut discerner qu'une seule transition, parallèle à la longueur L de la molécule, qui est plane dans le cristal [11].

5. STILBÈNE [9]. — La molécule de stilbène n'est pas plane; les deux noyaux benzéniques, parallèles entre eux, ne sont pas dans le même plan. Le dipole est parallèle à la liaison éthylénique $-CH=CH-$ qui relie les deux noyaux.

B. **Cristaux contenant des impuretés.** — 1. ANTHRACÈNE DANS LE STILBÈNE ET DANS LE DIBENZYLE [2]. — Les spectres de fluorescence de l'anthracène dans le stilbène et dans le tolane ont la même forme que celui de l'anthracène pur. Les bandes sont toutes polarisées de la même manière; des rapports de polarisation, il résulte que les molécules d'anthracène ne sont pas parallèles aux molécules de stilbène ou de tolane.

2. STILBÈNE DANS LE TOLANE ET DANS LE DIBENZYLE. — Les mailles des cristaux de tolane et de dibenzyle sont différentes; il y a quatre molécules dans la maille de tolane et deux seulement dans celle du cristal de dibenzyle. Malgré cette différence, on ne discerne encore qu'une seule transition dans le spectre de fluorescence du stilbène; le dipole est bien parallèle à la liaison $-CH=CH-$ du stilbène.

3. STILBÈNE ET ANTHRACÈNE DANS LE TOLANE [9]. — Les deux impuretés, contenues dans le cristal de tolane, donnent deux spectres de polarisations différentes; ces polarisations sont les mêmes que lorsque le cristal de tolane ne contient que de l'anthracène ou que du stilbène.

Discussion des résultats. — Des cinq substances, dont je viens d'étudier la fluorescence en milieu cristallin, deux seulement, le naphtalène et l'acénaphtène, possèdent chacune deux spectres de fluorescence, d'énergies voisines mais de polarisations différentes. La question se pose de savoir si le réseau cristallin peut produire le dédoublement d'un niveau électronique [12]. Je ne le pense pas pour les raisons suivantes :

1° On peut établir une correspondance entre les spectres de fluorescence du naphtalène et de l'acénaphtène en se basant sur la similiude des deux molécules, alors que les réseaux sont tout à fait différents;

2° Le spectre de fluorescence de l'anthracène en solution ne provient que d'une seule transition quel que soit le solvant cristallin (anthracène pur, anthracène dans le stilbène et dans le tolane);

3° Les bandes de fluorescence du naphtalène cristallisé, qui sont polarisées différemment dans le plan de la molécule, se retrouvent toutes dans le spectre de fluorescence du naphtalène en solution *vitreuse* dans le polystyrolène; certaines d'entre elles ne sont donc pas produites par le champ du réseau;

4° Les expériences de Féofilov [13] sur la variation du taux de polarisation de la fluorescence de solutions vitreuses avec le domaine d'excitation montrent qu'il peut exister, dans une même région spectrale, des bandes d'absorption différemment polarisées dans le plan des molécules.

Je remercie M. le Professeur J. P. Mathieu pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] PERRIN F. — *Acta Physica Polonica*, 1936, **5**, 335.
[2] SPONER H. et coll. — Nombreux articles du *J. Chem. Phys.*
[3] PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 484.
[4] KRISHNAN et SESHAN. — *Acta Physica Polonica*, 1936, **5**, 289.
[5] GANGULY et CHAUDHURI. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 617.
[6] KASTLER et BENEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 211, 595. BRODERSEN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1094.
[7] PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 150.
[8] PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 235.
[9] PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2532.
[10] PESTEIL P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1384.
[11] KITAJGORODSKIJ A. — *Acta Physicochim.* U.R.S.S., 1946, **21**, 575. MERKEL et WIEGAND. — *Naturf.*, 1948, **3***b*, 93.
[12] SCHNEPP O. et MC CLURE. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 959.
[13] FEOFILOV P. P. — *J. Phys.* U.R.S.S., 1943, **7**, 68.

ÉTUDE DE QUELQUES CALCAIRES FABRIQUÉS PAR LES ÊTRES VIVANTS AU MOYEN DES RAYONS X ET DES RAYONS INFRAROUGES

Par Mlle Th. POBEGUIN,
Laboratoire de Botanique, Sorbonne, Paris (France).

Les calcaires jouent un rôle considérable dans la nature, car ils occupent une place importante dans les tissus de soutien et de protection édifiés par les êtres vivants; leur étude précise est indispensable aux zoologistes et aux botanistes, ainsi qu'aux géologues. Les différentes variétés de CO_3Ca, fabriquées par les organismes, ne sont jamais absolument pures; en plus des matières organiques, ces calcaires contiennent des traces ou des quantités plus ou moins importantes de sels minéraux divers. Comme dans le monde minéral, ils se présentent sous plusieurs formes cristallographiques anhydres : la calcite, variété stable, rhomboédrique, l'aragonite, orthorhombique; la vatérite, hexagonale, a été signalée chez quelques Invertébrés; personnellement, je ne l'y ai jamais rencontrée. On trouve également chez les êtres vivants, animaux ou végétaux, du carbonate colloïdal, dit calcaire amorphe, généralement stabilisé par la précipitation concomitante de phosphate ou de silicate de calcium.

Un organisme donné peut présenter en son sein plusieurs de ces formes : par exemple calcite et aragonite dans les coquilles de certains Mollusques; chez l'Escargot, on trouve des granulations de calcaire amorphe dans le manteau, la coquille et le dard sont en aragonite, l'épiphragme et la coque de l'œuf sont en calcite, et ceci ne simplifie pas le problème.

Il est donc intéressant, tant au point de vue biologique qu'au point de vue minéralogique et au point de vue chimique, de pouvoir identifier les formations calcaires avec sécurité. La grosse difficulté provient de ce que l'on ne dispose en général que de quantités fort minimes de substance (souvent inférieures à 1 mg). L'extraction des variétés instables du matériel biologique pose des problèmes particuliers, vu les possibilités de transformation : tel calcaire amorphe, par exemple, n'est amorphe que dans le vivant; c'est le cas des cystolithes, concrétions calcaires observées dans les feuilles de nombreux végétaux supérieurs : dès qu'on les met dans l'eau, le carbonate cristallise en calcite.

Dans la plupart des cas, une analyse chimique quantitative normale est impossible à pratiquer. Or deux choses sont importantes : tout d'abord de pouvoir déterminer la variété de CO_3Ca précipitée, et de savoir si elle est ou non la seule formée; ensuite de connaître les ions étrangers qui la contaminent, pour essayer de voir si, et dans quelle mesure, ils peuvent être tenus pour responsables de la précipitation en question. Dans le domaine biologique, la spécificité est absolue, et si nous, nous pouvons avoir grand mal à obtenir la variété correspondant à nos désirs, l'animal, lui — ou la plante — ne se trompent jamais.

En premier lieu, il faut pouvoir se référer à des corps dont on soit sûr qu'ils sont purs; et ceci pose des problèmes de préparation sur lesquels je n'insisterai pas. Mais j'ai pu constater qu'il était pratiquement impossible d'obtenir, *à volonté* et *à coup sûr*, l'une ou l'autre variété, non contaminée. Il faut toujours opérer la vérification du produit préparé, au microscope polarisant, et souvent par d'autres méthodes, qui font l'objet de cette Communication.

Les **méthodes chimiques** ou **microchimiques** de détermination des carbonates de calcium (en particulier les méthodes de coloration), lorsqu'il s'agit de calcaires d'origine biologique, s'avèrent pratiquement sans intérêt, étant donné qu'il persiste toujours dans ces calcaires des traces de matières organiques et d'impuretés diverses plus ou moins identifiables, qui faussent les réactions.

L'**examen optique**, au microscope polarisant, est évidemment indispensable : il nous renseigne sur l'état de cristalinité du produit. Mais il est rarement possible d'observer les caractères cristallographiques et les indices.

L'**analyse spectrographique** du produit est non moins utile. Les spectres d'arc, pris entre électrodes de charbon, examinés dans la région comprise entre 2 300 et 5 800 Å, nous indiquent, qualitativement, les impuretés présentes dans le calcaire étudié. La plupart sont à l'état de traces, mais certaines d'entre elles, comme le phosphore et le silicium, peuvent être en quantités notables : la proportion de phosphate peut même dépasser largement celle du carbonate, comme dans l'os. Chez les végétaux, le silicium semble être beaucoup plus fréquent que le phosphore; je crois que la présence de ce dernier y est assez exceptionnelle.

L'**étude aux rayons X** apporte des certitudes incontestables, et est d'autant plus intéressante en l'occurrence que, pour obtenir un bon radiogramme Debye-Scherrer, une quantité infime de substance suffit : $1/10^6$ mg, même moins. De plus, les débris organiques ne nuisent généralement pas à la précision des diagrammes. Ceux-ci sont très suffisamment différents pour permettre une identification immédiate de la forme de calcaire à laquelle on a affaire, qu'elle ait été préparée *in vitro* ou qu'elle provienne d'un organisme. Le problème se pose de savoir si l'on peut,

par cette méthode, détecter l'existence et les proportions de l'une des variétés dans l'autre. C'est la calcite, dont l'une des raies est très intense, qui s'observe le plus facilement. Cependant, s'il n'y a qu'une faible quantité de l'une des variétés dans l'autre (moins de 5 à 10 pour 100 par exemple), elle n'est pas mise en évidence par la méthode courante; dans les mélanges, les radiogrammes sont peu sensibles aux légères variations de proportions relatives des constituants, et, pour toute analyse quantitative ou même qualitative fine, on se heurte à de grandes difficultés pratiques : la quantité de matière et sa texture, le temps de pose, interviennent; il faut choisir des raies intenses et voisines des deux composants, mesurer les intensités au microphotomètre, comparer avec des mélanges étalonnés dont on a tracé les courbes. MM. R. Faivre et G. Sabatier ont ainsi effectué des dosages avec une précision de 1 à 5 pour 100.

Dans le cas de mélanges phosphates-carbonates de Ca, la question se complique encore.

Il est évident que, par les rayons X, la présence de carbonate amorphe n'est jamais détectée, lorsqu'il se trouve avec un corps cristallisé.

L'étude aux rayons infrarouges complète les résultats obtenus grâce à l'utilisation des techniques précédentes. L'enregistrement des bandes d'absorption entre 6 et 15 μ permet d'établir sans ambiguïté la présence de l'une ou l'autre variété de calcaire.

La figure 1 montre l'allure générale des spectres de carbonates de Ca, enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme en chlorure de sodium. Les abscisses correspondent aux longueurs d'onde et les ordonnées aux intensités des radiations dans le spectre.

Cette méthode est extrêmement sensible, ce qui présente des avantages et des inconvénients; quelques inconvénients : même en faible proportion, les matières organiques, qu'il est très difficile d'éliminer totalement des calcaires d'origine biologique, peuvent modifier les intensités relatives des bandes, elles peuvent même masquer certaines d'entre elles et faire apparaître des bandes supplémentaires. Lorsque la cuve n'est pas très homogène, les bandes s'élargissent et s'écrasent et le spectre est très difficile à étalonner. De plus, pour faire des comparaisons valables, il faut prendre soin de se placer dans des conditions équivalentes d'expérience : utiliser le même appareil si possible, et veiller à ce que la grosseur des grains, l'épaisseur de la cuve, les largeurs de la fente, etc., soient comparables. Mais la sensibilité de la méthode présente des avantages importants, car de très faibles quantités d'une substance dans l'autre peuvent être mises en évidence, et, dans certains cas, ces techniques permettront des applications quantitatives.

Les spectres de la calcite et de l'aragonite sont connus depuis longtemps, mais la vatérite, le carbonate colloïdal et l'hexahydrate n'avaient jamais été examinés dans l'infrarouge. L'étude de ces quatre variétés de CO_3Ca été faite en collaboration avec Mlle J. Louisfert. Nous avons pu voir que des quantités faibles de calcite pouvaient être détectées dans la vatérite et dans l'aragonite; dans la vatérite, la bande de 745 cm^{-1} est exaltée et la bande de 714 cm^{-1} apparaît; dans l'aragonite, la bande de la calcite située vers 876 cm^{-1} se marque sur le spectre de l'aragonite, qui prend à cet endroit l'allure d'une courbe à trois pointes; dans le cas d'aragonite dans la calcite, la bande de 698 cm^{-1} apparaît sur le spectre de la calcite, ainsi que celle de 1080 cm^{-1}. Là encore, la sensibilité est beaucoup plus grande pour des traces de calcite dans l'aragonite que pour des traces d'aragonite dans la calcite.

A la suite de discussions sur la nature de la substance minérale osseuse, j'ai été amenée à observer les spectres de quelques phosphates de Ca et de mélanges de phosphate tricalcique α et de calcite.

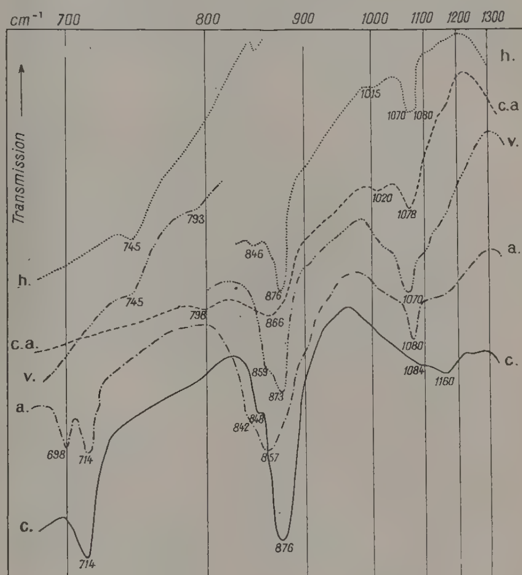


Fig. 1.

h, hexahydrate; a, aragonite; c.a., calcaire amorphe; c, calcite; v, vatérite.

Les résultats sont intéressants et susceptibles d'applications ultérieures.

La figure 2 montre quelques-uns de ces spectres : la calcite et le calcaire amorphe présentent, comme tous les carbonates de Ca, une large et forte bande vers 1380-1500 cm^{-1}. Le phosphate tricalcique α s'en différencie nettement par l'existence d'un faible épaulement dans cette région, par l'absence de la bande de 876 cm^{-1} remplacée par une bande plus large et moins nette (ressemblant à celle du calcaire amorphe) vers 864 cm^{-1} et par la présence d'une large bande complexe vers 1030-1100 cm^{-1} (composantes à 1032, 1062 et 1094 cm^{-1}).

Si l'on mélange de 3 à 5 pour 100 de calcite à du phosphate tricalcique α, la large bande des phosphates ne change pas, mais celle qui est située vers 864 cm^{-1} passe à 876, position correspondant au maximum de la calcite; au fur et à mesure que la proportion de calcite croît, la bande des carbonates (au delà de 1380 cm^{-1}) se marque de plus en plus nettement.

Entre 5 et 10 pour 100 de calcite, la bande de 714 cm^{-1} apparaît. Il semble possible de détecter des traces très faibles de calcaire dans le phosphate, peut-être même une carbonatation due à la simple action du gaz carbonique de l'air, par l'apparition de la bande de 1380-1500 cm^{-1} : ce test s'avère des plus sensibles, mais il est pratiquement impossible à utiliser du point de vue quantitatif, si l'on ne peut s'affranchir des nombreuses bandes de la vapeur d'eau qui encombrent la même région. Si, au lieu de calcite, il s'agit

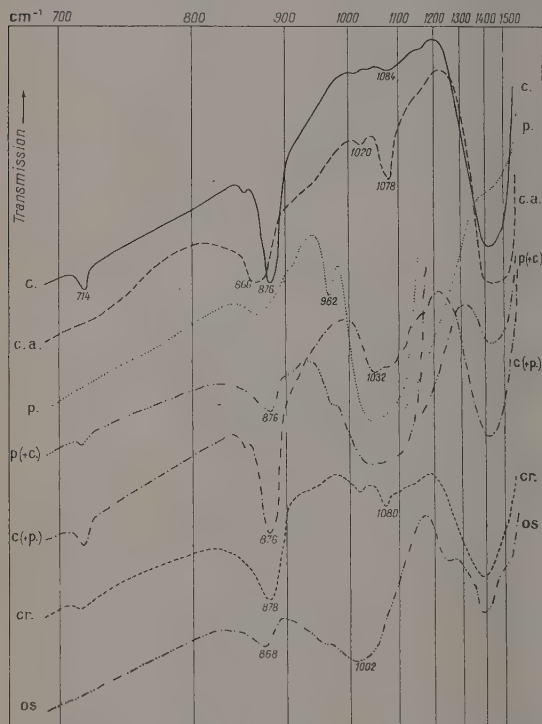


Fig. 2.

c, calcite; p(+ c), phosphate + 5 pour 100 de calcite; c.a., calcaire amorphe; c(+ p), calcite + 5 pour 100 de phosphate; p, phosphate tricalcique α; cr, pince de crabe; os, poudre d'os frais.

de calcaire amorphe, ce qui peut être le cas dans le domaine biologique, au lieu de la bande de 876 cm^{-1}, c'est la bande de 1078-1080 cm^{-1} qui se marque sur le spectre. Il est même possible, par cette méthode, de mettre en évidence, dans du phosphate tricalcique, la présence simultanée du carbonate colloïdal et d'un carbonate cristallisé.

Si l'on mélange, au contraire, environ 5 pour 100 de phosphate tricalcique α à de la calcite, au spectre caractéristique de cette dernière s'ajoute la bande des phosphates (1030-1100 cm^{-1}), résolue en ses composantes, car la calcite agit comme diluant et permet d'obtenir une couche de phosphate plus mince et plus régulière.

Quelques résultats concrets déjà obtenus mettent en évidence le parti que l'on peut tirer de l'utilisation de ces méthodes, l'une complétant l'autre. Le tégument des Crustacés est imprégné de calcaire contenant une certaine quantité de phosphate de Ca, d'ailleurs variable. C'est le spectre infrarouge qui donne des précisions sur la nature et les proportions des sels de calcium : on note la bande de la calcite, la bande des phosphates, peu profonde, sur laquelle se marque le maximum caractéristique du calcaire amorphe. En mélangeant de la calcite, du calcaire amorphe et du phosphate tricalcique α, il a été possible de reproduire, à peu de choses près, l'enregistrement obtenu : l'échantillon de calcaire étudié contenait environ 5 à 10 pour 100 de phosphate, 10 à 15 pour 100 de calcite et 70 à 80 pour 100 de calcaire amorphe, ce qui correspond assez bien aux analyses chimiques effectuées par ailleurs. La technique pourrait évidemment être améliorée par l'étude en série de mélanges étalonnés. La poudre d'os frais ne donne rien d'autre, dans les diagrammes de rayons X, que les raies du phosphate tricalcique α. Le spectre infrarouge de la poudre d'os frais (souvent défectueux car il est difficile d'obtenir une couche pulvérulente homogène), montre les grandes bandes des phosphates et des carbonates, mais les bandes de la calcite n'apparaissent pas; ceci confirme l'idée que le CO_3Ca de l'os se trouve, en majeure partie tout au moins, sous forme colloïdale.

Les cystolithes (concrétions calcaires) de certaines Urticacées ou Moracées, formés dans le vivant de cellulose imprégnée de carbonate de Ca à l'état colloïdal, ne donnent rien aux rayons X. Les spectres infrarouges montrent la grande bande des carbonates et celle du calcaire amorphe, mais la présence de matières organiques rend le spectre difficile à interpréter. L'analyse spectrographique révèle qu'il n'y a pas trace de phosphore, mais qu'il y a, par contre, de 5 à 10 pour 100 de silice : c'est cette dernière qui stabilise le calcaire sous forme colloïdale dans la cellule vivante. Le bois de certaines Moracées présente de grosses concrétions calcaires : le microscope polarisant montre l'absence de matière amorphe, mais ne permet pas de définir la substance cristalline; dans ce cas, c'est le diagramme de rayons X qui est le plus net : diagramme de calcite pure, parfaitement cristallisée. L'analyse spectrographique révèle qu'il n'y a pas de phosphore, qu'il n'y a que des traces de silice, mais que par contre on y trouve, en compagnie d'une quantité notable de Mg, des traces de Ba, métal généralement non décelable dans les calcaires d'origine biologique.

Ces exemples montrent l'intérêt que présente l'étude d'une même substance au moyen de ces différentes techniques physiques, utilisées parallèlement. Ceci non seulement pour la vérification de corps préparés *in vitro*, mais encore et surtout pour l'identification et l'analyse des calcaires fabriqués par les êtres vivants.

L'ORIGINE DE LA BANDE — α DE L'AMMONIAC

Par S. LEACH et G. PANNETIER,

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris et Université de Dijon (France).

La bande — α de l'ammoniac consiste, en émission, en un grand nombre de raies sans structure de vibration apparente, situées dans le visible. Elle a été observée lors des expériences sur la dissociation de l'ammoniac et une partie des spectres cométaires a été attribuée à cette bande [1]. Diverses hypothèses ont été suggérées en ce qui concerne son origine : on l'avait attribuée à NH_3, à NH_2 ou à NH [2].

Nous avons pensé pouvoir éclaircir ce problème en étudiant les bandes — α de la décharge dans l'ammoniac et l'ammoniac lourd.

Les spectres d'émission de l'ammoniac et de l'ammoniac lourd.

1. Partie expérimentale. — Les spectres d'émission de l'ammoniac et de l'ammoniac lourd ont été pris par Mlle Hélène Chauvin et l'un de nous [3], [4] en utilisant un tube à décharge du type développé par Schüler et ses collaborateurs [5], [6]. Le spectrographe employé pour le visible était un appareil Bouty-Cojan à deux prismes, ouvert à $f/4,5$, dont la dispersion spectrale est de 19 Å/mm vers 4 500 Å. Nous avons étudié ces spectres à des pressions d'ammoniac suivantes :

a. Environ 0,1 mm Hg;
b. Environ 1 mm Hg;
c. Environ 5 mm Hg.

Les temps de pose étaient de l'ordre de 1 à 4 h (1).

2. Résultats : L'émission, tant pour NH_3 que pour ND_3, varie notablement avec la pression. Les divers systèmes de bandes ou de raies identifiés dans les différentes conditions d'expérience sont donnés au tableau I.

Tableau I.

Les spectres d'émission de l'ammoniac et de l'ammoniac lourd étudiés en fonction de la pression.

	$p = 0,1$ mm Hg.	$p = 1$ mm Hg.	$p = 5$ mm Hg.
N_2	2e système positif 1er »	2e système positif	2e système positif
N_2^+	Système $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$	Système $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ (faible)	–
H_2, D_2	–	Présent	Présent (très faible)
H, D	Raies β et γ	Raies β et γ	Raies β et γ
NH, ND	NH absent ND très faible,	λ_{NH} λ_{ND} $^1\Pi - {}^1\Sigma$ (0,0) 4 502 4 485 (*) $^1\Pi - {}^1\Delta$ (0,1) 3 610 3 501 (*) $^1\Pi - {}^1\Delta$ (0,0) 3 240 3 235 $^1\Pi - {}^1\Delta$ (1,0) 3 035 3 075 (*) $^3\Pi - {}^3\Sigma$ (0,0) 3 360 3 356 (*) $^3\Pi - {}^3\Sigma$ (1,1) 3 370 3 371 (*)	NH ou N présent : plus intense que pour $p = 1$ mm Hg.
Bande-α (NH_2, ND_2)	Absent	Présent 4 200-6 400 Å	Présent 4 200-6 400 Å

(*) Bande nouvelle.

Il y a parallélisme net dans les changements spectraux en fonction de la pression pour l'ammoniac et l'ammoniac lourd.

La présence d'azote est constatée dans toutes les conditions. Toutefois, c'est à la plus basse pression que les systèmes de N_2 et de N_2^+ sont les mieux développés. Par contre, dans ces conditions, sauf pour l'hydrogène ou le deutérium atomiques, les spectres des autres produits de dissociation sont très faibles dans le cas de NH_3 et sont absents complètement dans le cas de ND_3.

Si l'on augmente la pression, les spectres de N_2^+ et du premier système positif de N_2 disparaissent, quoique le deuxième système positif de ce dernier persiste.

Or, le premier système positif de N_2 correspond à une transition $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$, tandis que le deuxième système positif résulte d'une transition $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$. L'état *final* de ce dernier est donc l'état *initial* du premier. A 0,1 mm Hg, les deux systèmes apparaissent

(1) Pour plus de détails expérimentaux, *voir* [3], [4], [6].

avec des intensités spectrales comparables, tout comme dans une décharge dans l'azote pur [7]. A pression plus élevée, les molécules formées (autres que l'azote) lors de la dissociation de l'ammoniac ou de l'ammoniac lourd, paraissent être très efficaces pour désactiver, par collision, les molécules de N_2 à l'état $B^3\Pi$: la transition électronique $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ a toujours lieu, mais celle qui donne le premier système positif ne s'effectue pas à cause de la dégradation de l'énergie de l'état $B^3\Pi$ par chocs moléculaires.

Ce phénomène est sans doute analogue à ce qui se passe quand on introduit de l'oxygène dans un tube à décharges à azote pur [7].

Notons qu'à la pression moyenne (1 mm Hg), les spectres de H_2 et de D_2 deviennent très intenses. En même temps, une bande composée de raies fines, la bande $-\alpha$, commence à apparaître dans le visible. Simultanément, on constate dans l'ultraviolet la présence de bandes de divers systèmes des radicaux NH ou ND.

A la pression maximum de 5 mm de Hg, les bandes de l'azote ont presque disparu; l'hydrogène (ou le deutérium) est absent. Par contre, la bande $-\alpha$ apparaît très nettement avec une forte intensité. Les bandes de NH ou de ND sont également intenses.

Nous avons pu ainsi observer pour la première fois les spectres de bandes suivantes :

1° Une partie de la bande $-\alpha$ de l'ammoniac;

2° La bande $-\alpha$ de l'ammoniac lourd;

3° La bande (0,0) du système $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ de ND;

4° Les bandes (0,1) et (1,0) du système $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ de ND, dont seule la bande (0,0) avait été étudiée auparavant;

5° Le système $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ de ND dont nous avons trouvé les bandes (0,0) et (1,1).

Nous avons étudié :

a. La bande $-\alpha$ de NH_3 et de ND_3, dans l'espoir de pouvoir résoudre le problème de son origine;

b. La transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ des radicaux NH et ND dont certains aspects n'avaient pu être éclaircis auparavant [8], [9].

3. **La bande $-\alpha$ de l'ammoniac.** — La bande $-\alpha$ de l'ammoniac a été observée par Rimmer [10] en 1923 qui a mesuré environ 300 raies dans le visible. Fowler et Badami [11] ont également trouvé ce spectre et, en travaillant à faible dispersion spectrale, ils ont distingué quelques têtes de bandes apparentes.

Plus récemment, Wolfhard et Parker [12] ont observé cette bande dans une flamme donnée par la combustion de NH_3 dans l'oxygène à la pression atmosphérique.

Notre spectre de la bande $-\alpha$ de l'ammoniac s'étend de 4 200 Å environ jusqu'à la limite de sensibilité des plaques photographiques employées, vers 6 400 Å. Remarquons que Gaydon a observé ce spectre jusqu'à 8 300 Å [13]. Nous avons mesuré 350 raies de cette bande, dont 160 n'avaient pas encore été signalées [4]. Pour les 190 raies déjà connues, nos résultats sont en général en bon accord avec ceux de Rimmer [10]. Il faut noter que nous n'avons pas trouvé la bande diffuse, dont les maxima d'intensité se situent vers 5 635 et 5 670 Å, et que Schuster [14] avait observée et attribuée à la molécule NH_3. Rimmer [10] avait également observé cette dernière bande, mais on n'en trouve nulle autre mention ailleurs

Ajoutons enfin que nos résultats semblent confirmer les observations de Fowler et Badami [11], qui ont constaté l'existence de têtes de bandes apparentes vers 6 302, 6 042, 5 807, 5 713, 5 575, 5 436, 5 384 et 5 265 Å. Toutefois les deux premières sont absentes dans notre spectre.

4. **La bande $-\alpha$ de l'ammoniac lourd.** — Le spectre d'émission de la bande $-\alpha$ de l'ammoniac lourd s'étend sur le même domaine spectral que la bande correspondante de l'ammoniac. Les bandes $-\alpha$ des deux corps isotopiques ne comportent aucune partie commune, l'une étant due à un composé deutéré et l'autre à un composé hydrogéné. Mlle Chauvin a mesuré environ 400 raies de la bande $-\alpha$ de ND_3 entre 4 200 et 6 400 Å (²). Certaines de ces raies paraissent se grouper en bandes de vibration d'apparence analogue et qui semblent toutes dégradées vers le rouge, notamment vers 4 180, 4 485, 4 640, 5 065, 5 205 et 5 930 Å.

Nous avons essayé d'analyser les bandes qui se trouvent vers 4 485 et 5 205 Å. La bande 4 485 a été identifiée comme la bande (0,0) de la transition $c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma$ du radical ND [3], [4] (³). L'analyse du groupe de raies, situé vers 5 205 Å, nous a semblé d'abord indiquer que cette bande était attribuable, elle aussi, à une transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ du radical ND. C'est ce que nous avons affirmé dans une première publication [3]. Mais une analyse ultérieure nous a amenés à attribuer ce groupement de raies, non pas au radical ND, mais au radical ND_2.

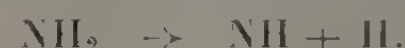
La présence d'une bande au moins du radical ND dans la région 4 200-6 400 Å suggère qu'une partie de la bande $-\alpha$ de ND_3 peut être constituée d'un certain nombre de bandes superposées de ce radical. La bande $-\alpha$ de NH_3 serait d'une structure analogue. La suite de nos expériences a été entreprise dans le but de voir dans quelle mesure cette hypothèse est correcte.

5. **L'origine de la bande $-\alpha$.** — On admet généralement [12], [15] que la dissociation de l'ammoniac a comme stade initial :



$$NH_3 \rightarrow NH_2 + H,$$

les radicaux NH étant formés au stade postérieur



$$NH_2 \rightarrow NH + H.$$

On voit que la bande $-\alpha$ pourrait être identifiée avec les espèces moléculaires NH_3, NH_2 ou NH. (Nous écartons ici la possibilité, d'ailleurs faible, de l'identification avec des espèces moléculaires transi-

(²) *Voir* [4] pour la liste des raies mesurées des bandes $-\alpha$ de NH_3 et ND_3.

(³) Une erreur de calcul s'étant glissée dans le tableau II de [3], il est nécessaire de corriger ce dernier comme suit :

$I''_0 = 3{,}18.10^{40}$ g/cm² au lieu de $3{,}30.10^{-40}$ g/cm²

$r''_0 = 1{,}047$ Å au lieu de 1,095 Å,

$r'_0(NH) = 1{,}125$ Å au lieu de 1,132 Å,

$r''_0(NH) = 1{,}045$ Å au lieu de 1,102 Å.

toires telles que N_2H, N_2H_2, ... qui pourraient être formées lors de réactions secondaires dans la décharge.)

Depuis nos premières publications sur la bande $-\alpha$ de NH_3 et de ND_3, Herzberg et Ramsay [16] ont étudié le spectre *d'absorption* des produits de décomposition de l'ammoniac, celui-ci étant dissocié par la méthode de photolyse par étincelle développée par Porter [17]. Ces auteurs ont reporté l'observation de 50 raies d'absorption dans la région 5 700 à 6 900 Å, raies identiques aux raies d'émission de la bande $-\alpha$ de la flamme NH_3-O_2. En conclusion de leur travail, Herzberg et Ramsay attribuèrent la bande $-\alpha$ au radical NH_2 pour la raison que les spectres d'absorption du radical NH et de la molécule NH_3 sont connus et se trouvent dans d'autres domaines spectraux. Cette conclusion, cependant, n'apparaît pas comme tout à fait sûre. On peut objecter, en effet, à Herzberg et Ramsay que leurs observations ne sont nullement en contradiction avec l'hypothèse, que nous avons faite autrefois, et qui attribuait *une partie* de la bande $-\alpha$ au radical NH, car l'identification de leur spectre d'absorption n'est faite que pour une cinquantaine de raies, limitées au domaine spectral 5 700-6 900 Å, tandis qu'en émission la bande $-\alpha$ est beaucoup plus riche en raies et s'étend sur un bien plus large domaine spectral.

L'étude du spectre d'explosion de l'acide azothydrique N_3H, que nous avions commencée pour compléter notre travail nous semble permettre aujourd'hui de décider entre ces deux hypothèses. En effet, ce corps comprend les mêmes atomes que l'ammoniac, mais en proportions différentes. Le radical NH est sûrement un des produits de décomposition de ce corps très instable. Or, même en cas de formation de NH_2, la proportion *relative* des radicaux NH et NH_2 ainsi que leurs conditions de production et d'excitation doivent être tout autres que dans le cas de l'ammoniac. Si donc la bande $-\alpha$ contient certaines raies dues à NH et certaines provenant de NH_2 on doit s'attendre à trouver une différence entre les intensités

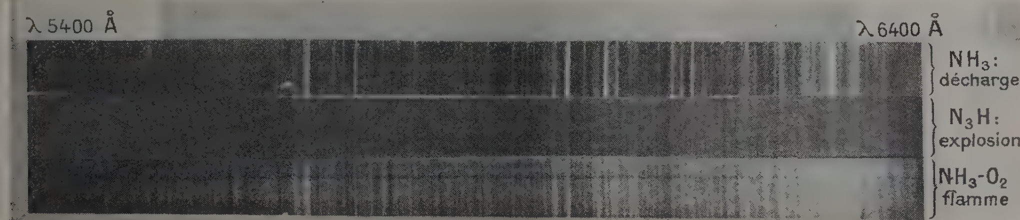


Fig. 1. — Spectres d'émission.
a. La décharge dans l'ammoniac; *b.* L'explosion de l'acide azothydrique; *c.* La flamme ammoniac-oxygène.

relatives, voire des différences plus profondes entre les spectres de la bande $-\alpha$ de N_3H et de NH_3.

Le spectre d'explosion de l'acide azothydrique gazeux, ainsi que le spectre de la flamme ammoniac-oxygène, ont été obtenus avec le même spectrographe qui nous avait servi pour celui de la décharge dans l'ammoniac ([4]).

Voici les résultats provisoires de ce travail. Bien que nous ayions l'intention de reprendre des expériences avec un spectrographe plus dispersif, nous pensons que les faits déjà acquis suffisent pour aboutir à une conclusion nette.

Dans la figure 1 sont reproduits les spectres (dans le visible) de l'explosion de N_3H, de la flamme NH_3-O_2 et celui de notre tube à décharge dans l'ammoniac sous pression de 5 mm de Hg. Nous ne donnons que la région 5 400-6 400 Å, où les intensités sont maxima.

Les trois spectres se ressemblent beaucoup : on y observe toujours la bande $-\alpha$, les *mêmes* raies y apparaissent.

La répartition des intensités parmi ces raies est *identique* dans les deux premiers spectres. Si les intensités sont un peu différentes dans le spectre de décharges, ces différences ne nous paraissent pas significatives et semblent être dues d'abord à la difficulté d'opérer, dans les trois cas, avec des temps de pose équivalents et peut-être aussi à des différences de températures « effectives ».

D'autre part, les bandes de l'azote ou de l'azote ionisé manquent entièrement dans les trois spectres.

Dans l'ultraviolet on observe, dans les trois cas, des spectres de bandes des transitions $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ et $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ du radical NH. Il est important de noter que, dans le spectre d'explosion de l'acide azothydrique, on trouve plusieurs bandes de ce dernier système [18], [19], tandis que dans la flamme NH_3-O_2 et la décharge dans l'ammoniac, il n'est représenté que par les bandes (0, 0) et (1, 1).

L'aspect presque identique des bandes $-\alpha$ dans les trois spectres nous conduit à conclure que la bande $-\alpha$ de l'ammoniac est due à une seule espèce moléculaire. Ce résultat, joint aux observations de Herzberg et Ramsay sur une partie de cette bande en absorption, montre que *la bande* $-\alpha$ *tout entière est due au radical* NH_2.

Le fait que Herzberg et Ramsay n'ont observé qu'une partie de cette bande est dû, sans doute, à la différence entre les mécanismes et les conditions d'absorption et d'émission. Notons cependant que les limites du spectre *d'émission* devraient, en principe, se trouver vers des longueurs d'onde plus grandes que les limites correspondantes du spectre *d'absorption*. Or, nous observons, au contraire, que la limite du côté violet se trouve, pour l'émission, vers une longueur d'onde plus courte que pour l'absorption. Nous pen-

([4]) Pour les détails expérimentaux de l'obtention du spectre d'explosion de l'acide azothydrique, *voir* [18], [19].

sons que l'explication de ce fait se trouve dans la différence entre les intensités globales en absorption et en émission. Remarquons, à ce propos, que la région la plus intense du spectre d'émission est justement celle où Herzberg et Ramsay ont observé le spectre d'absorption, ce qui soutient notre point de vue.

6. **La bande — α de l'ammoniac lourd.** — Par analogie, la bande — α de ND_3 doit être attribuée au radical ND_2. Nous sommes obligés d'abandonner notre interprétation primitive qui attribuait au radical ND la « bande » qui se trouve vers 5 205 Å. Ce groupement de raies, comme ceux qui ont été signalés plus haut, appartient au radical ND_2. Seule la bande faible vers 4 485 Å doit être définitivement attribuée à ND : comme le montre son analyse, elle est due à la transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ (0, 0) de ce radical.

7. **La transition électronique correspondante à la bande — α de NH_2.** — De nos résultats expérimentaux, nous allons déduire quelques propriétés géométriques et électroniques du radical NH_2 qui nous donneront une interprétation plausible de la bande — α.

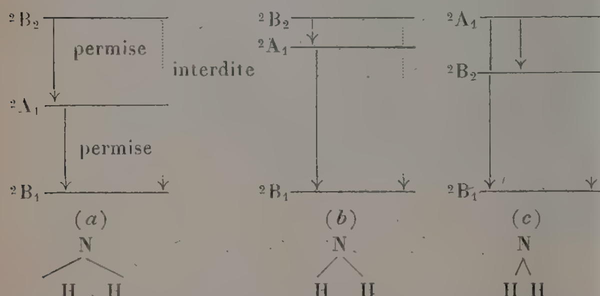


Fig. 2. — Les états électroniques du radical NH_2.

Du point de vue théorique [1], [20], les états électroniques les plus bas du radical NH_2 seraient les états doublets $^2B_1$, $^2A_1$ et $^2B_2$. La séparation énergétique de ces états n'est pas connue, mais fort probablement ne dépasse pas 4 eV. On peut conclure de la configuration électronique de la molécule NH_2, que celle-ci est très probablement une molécule triatomique non linéaire.

Deux cas extrêmes peuvent être envisagés selon que l'angle de valence N—H—N (H au sommet) est grand ou petit [1].

Si l'angle de valence est grand, le niveau $^2A_1$ se trouve à peu près au milieu entre ceux de l'état $^2B_2$ et de l'état fondamental $^2B_1$ (*fig.* 2*a*).

A mesure que l'angle de valence diminue, les deux états excités s'approchent l'un de l'autre (cas intermédiaire, *fig.* 2 *b*) pour s'inverser enfin quand cet angle devient assez petit (*fig.* 2 *c*). Dans ce dernier cas, c'est l'état $^2B_2$ qui se trouve entre les états $^2A_1$ et $^2B_1$, mais avec une distance assez faible entre les deux états excités.

Notons que les transitions $^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ et $^2A_1 \rightarrow {}^2B_1$ sont permises; tandis que la transition entre les deux états B est interdite par les règles de sélection.

Si l'angle de valence est grand, les deux transitions permises sont du même ordre de grandeur énergétique et, dans ce cas, la bande — α en émission peut résulter de ces deux transitions. Dans cette éventualité, on observerait des variations d'intensité relative à l'intérieur de la bande — α, selon les conditions expérimentales, car les nombres relatifs de molécules, dans les deux états excités, doivent dépendre des conditions de production et d'excitation du radical NH_2. Cet argument est analogue à celui qui nous a servi plus haut pour discuter le rôle des deux espèces moléculaires NH et NH_2 dans la bande — α.

Or, nous n'avons observé aucune différence notable des intensités relatives à l'intérieur de la bande — α dans les diverses conditions expérimentales que nous avons employées. Cette observation nous amène à la conclusion que les états $^2A_2$ et $^2B_2$ sont très rapprochés ([5]). Notons que dans ce cas, la transition entre ces deux états excités serait de très faible énergie et se placerait dans l'infrarouge, voire dans la région des hyperfréquences. Nous espérons pouvoir étendre l'étude des trois spectres à l'infrarouge photographique.

Nos résultats conduisent donc à admettre que, dans le radical NH_2, l'angle de valence est relativement petit et que la bande — α de l'ammoniac est attribuable à la transition $^2A_1 \rightarrow {}^2B_1$ du radical NH_2.

([5]) L'invariabilité des intensités relatives dans la bande — α nous fait également écarter la possibilité que la partie du spectre d'émission, qui se trouve dans un domaine de longueurs d'onde plus courtes que celles de l'absorption, pourrait être due à la transition $^2B_2 \rightarrow {}^2A^1$.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Swings P., McKellar A. et Minkowski R. — *Astroph. J.*, 1943, **98**, 142.
[2] Pearse R. W. B. et Gaydon A. G. — The Identification of Molecular Spectra. Chapman and Hall, Londres, 2e éd., 1950.
[3] Chauvin H. et Leach S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1482.
[4] Chauvin H. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1950.
[5] Schüler H. — *Spectrochimica Acta*, 1950, **4**, 85.
[6] Leach S. — *Thèse*, Paris, 1953.
[7] Gaydon A. G. — Spectroscopy and Combustion Theory. Chapman and Hall, Londres, 1re éd., 1950.
[8] Florent R. et Leach S. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 377.
[9] Florent R. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1951.
[10] Rimmer W. B, — *Proc. Roy. Soc.* A, 1923, **103**, 696.
[11] Fowler A. et Badami J. S. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1931, **133**, 325.
[12] Wolfhard A. G. et Parker W. G. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1949, **62**, 722.
[13] Gaydon A. G. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1942, **181**, 197.
[14] Schuster. — Report British Association, 1872, p. 38.
[15] Noyes W. A. et Leighton P. A. — The Photochemistry of Gases. Reinhold, New-York, 1941.
[16] Herzberg G. et Ramsay D. A. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 347.
[17] Porter G. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 60.
[18] Pannetier G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 817.
[19] Pannetier G. et Gaydon A. G. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 221.
[20] Mulliken R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 500.

SPECTRES DE QUELQUES MOLÉCULES SIMPLES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Par Armand. HADNI,

Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne, Paris (France).

La spectrométrie dans l'infrarouge lointain, longtemps considérée comme extrêmement difficile, est maintenant d'un usage un peu plus aisé. Le grand progrès est sans doute la mise en service d'amplificateurs basse fréquence qui, non seulement permettent l'emploi d'enregistreurs à plume à la place des galvanomètres moins pratiques, mais surtout ne laissent passer que le courant électrique alternatif produit dans la thermopile par le seul rayonnement infrarouge modulé qui nous intéresse. La dérive, due à de lentes variations de température entre les deux soudures du thermocouple, et une partie importante de la lumière parasite, sont ainsi éliminées.

Sur ce principe, nous avons construit un spectromètre enregistreur à réseau, qui permet de couvrir le domaine 18-60 μ, en travaillant, suivant la région, ans les spectres du premier ou du deuxième ordre [1].

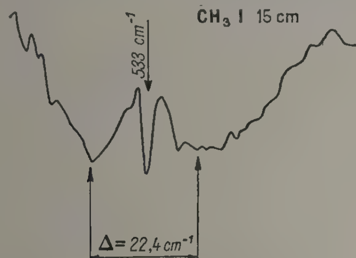


Fig. 1.

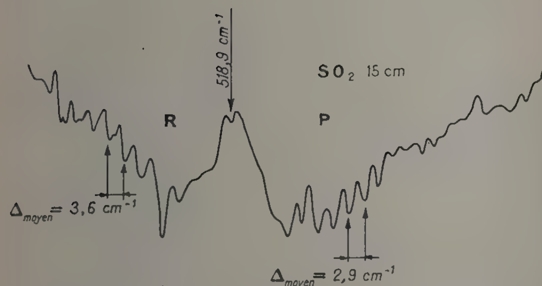


Fig. 2.

Les spectres de gaz et de vapeurs que nous présentons ici sont les premiers obtenus et ne peuvent évidemment suffire pour juger déjà complètement de l'appareil. Ils montrent néanmoins que la résolution atteint et parfois dépasse 1 cm^{-1} (CH_3OH) et que la lumière analysée est assez pure pour redonner des spectres déjà connus [2] : CH_3I (*fig.* 1), SO_2 (*fig.* 2), CH_3OH (*fig.* 3, la courbe supérieure seulement, les

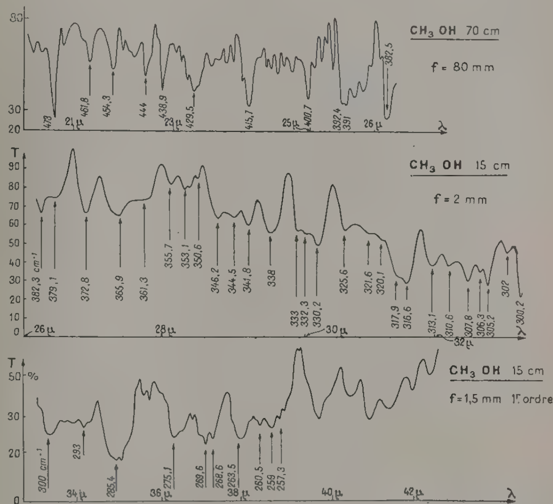


Fig. 3. — En haut, à droite du premier enregistrement, *lire* $f = 0{,}80$ mm.

deux autres de 26 à 43 μ étant inédites à notre connaissance; elles montrent que cette absorption de CH_3OH, ininterrompue sur plus de 20 μ, présente un maximum à 285,4 cm^{-1}; c'est sans doute là qu'il faudrait situer l'oscillation de torsion du groupement OH, en assez bon accord avec un spectre non publié de J. R. Lawson et H. M. Randall, qui la placerait vers 270 cm^{-1}).

Le spectre de NH_3 et celui de CS_2, que nous donnons ci-dessous ont pu être partiellement interprétés :

Spectre de CS_2 (*fig.* 4). — 1° La bande comporte trois branches, P, Q, R, caractéristiques de la vibration de déformation de la molécule, considérée comme

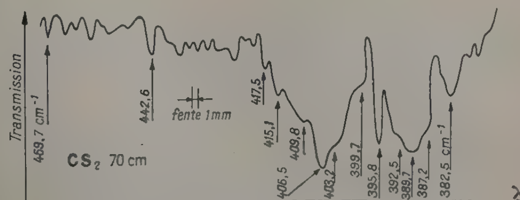


Fig. 4.

linéaire. La branche Q est localisée avec précision à 395,8 cm^{-1}.

2° Il restait à situer exactement les sommets des branches P et R et à interpréter, d'une part la large bande à 382,5 cm^{-1} et, d'autre part, les petites bandes aiguës qui viennent se surimposer sur l'enveloppe de la bande fondamentale.

Pour celles-ci, nous avons supposé qu'il s'agissait de branches Q, provenant de transitions subsidiaires partant de niveaux vibrationnels déjà excités :

$V_1 = 1$ (vibration de valence symétrique dont la fondamentale est située à 656,5 cm^{-1});

$V_2 = 1^0, 1^1, 2^0, 2^1$ (vibration de déformation dont nous venons de localiser la fondamentale à 395,8 cm^{-1}).

Cette hypothèse semble vraisemblable pour plusieurs raisons que nous donnerons brièvement [1] :

a. Ces niveaux initiaux bien qu'excités, sont encore assez bas pour avoir une population importante de molécules à la température ambiante;

b. La bande de déformation de CO_2 vers 667,3 cm^{-1}, molécule elle aussi linéaire et symétrique, est formée par la superposition de transitions partant de l'état fondamental et d'état excités;

c. Au point de vue quantitatif, l'hypothèse est assez bien vérifiée :

État initial.	État final.	Branche Q calculée (cm^{-1}).	Branche Q observée (cm^{-1}).
$00^0 0$	$01^1 0$	396,7	395,8
$01^1 0$	$02^0 0$	399,3	399,7
$10^0 0$	$11^1 0$	400	
$02^0 0$	$03^1 0$	405,6	406,5
$02^2 0$	$03^1 0$	–	389,7
$01^1 0$	$02^2 0$	415,2	415,1

d. Cette hypothèse conduit à une largeur du doublet: $\Delta = 13{,}5$ cm^{-1}, satisfaisante.

e. La large bande 382,5 cm^{-1} s'interprète comme une branche P, dont la branche Q est signalée sur le tableau à 389,7 cm^{-1}.

Spectre de NH_3. — Le spectre de rotation pure de l'ammoniac a d'abord été étudié avec un spectrographe Perkin, équipé d'un prisme en bromoiodure de thallium. Nous avons obtenu cinq larges « raies », situées vers 274, 292, 312, 334 et 356 cm^{-1}. Elles correspondent à des transitions $\Delta J = +1$ conduisant respectivement aux niveaux $J'' = 14$, 15, 16, 17, 18.

Notre spectrographe à réseau nous a permis de mettre en évidence leur structure fine. Pour les « raies » $J'' = 14$ et $J'' = 15$, déjà étudiées, nous retrouvons sensiblement les résultats de Randall et un assez bon accord avec la théorie développée par Dennison [3]. Il était donc intéressant d'appliquer ces mêmes calculs aux « raies » $J'' = 16$, 17, 18, qui n'avaient pas encore été résolues.

Je rappelle que cette structure fine a deux causes :

1° L'effet dit « de tunnel », qui donne deux composantes α et β distantes de 1,32 cm^{-1};

2° La force centrifuge, qui décompose chacune en J « raies » :

$$\tilde{\nu} = 19{,}89J - 0{,}00294J^3 + 0{,}00279JK^2.$$

$K = 0, 1, 2, \ldots (J - 1)$, quantifie le moment cinétique suivant l'axe de symétrie ternaire de la molécule.

Par suite :

a. Si J est petit, on a deux paquets distincts de « raies » formant les composantes α et β de la raie de rotation;

b. Si J est grand, les deux groupes s'étendent et finissent par chevaucher. Ils forment alors une seule bande compacte que le spectromètre à prisme ne peut analyser.

Nous avons calculé la position et l'intensité des $2J-1$ « raies » élémentaires des bandes $J'' = 16$, 17, 18. Puis nous avons calculé le centre de gravité des raies trop voisines pour n'être certainement pas séparées par l'appareil.

Je donne ci-contre les résultats obtenus pour la raie $J'' = 17$.

$\tilde{\nu}$ calc.	$\tilde{\nu}$ obs.
324,6 (AF)	323,4 (TF)
326 (TF)	327 (TF)
327,4 (TF)	
328,7 (F)	329,5 (AF)
330 (TF)	
331,2 (TF)	332,5 (AF)
333 (TF)	
334 (F)	334,1 (F)
335 (AF)	
336,2 (AF)	337,3 (f)
337,6 (f)	

L'accord est assez satisfaisant, mais on aurait intérêt à refaire cette étude avec une résolution encore meilleure.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hadni A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1761 et 1953, **237**, 317.

[2] Barker E. F. et Plyler E. K. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 367.

Barker E. F. — *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, 198.

Borden A. et Barker E. F. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 553.

[3] Slawsky Z. I. et Dennison D. M. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 509.

SPECTRES ÉLECTRONIQUES DE GROUPES DIATOMIQUES A LIAISONS MULTIPLES

Par F. J. TABOURY,
Faculté des Sciences de Poitiers (France).

Les molécules comportant des groupes diatomiques à liaisons multiples présentent, dans l'ultraviolet, une bande d'absorption caractéristique. L'étude détaillée de cette bande renseigne sur la structure du groupe à l'état fondamental et à l'état excité. Lorsque les groupes diatomiques responsables sont libres à l'une de leurs extrémités, comme c'est le cas du carbonyle, du thiocarbonyle, du groupement nitrile, etc., l'interprétation de la bande d'absorption peut être donnée simplement en considérant les groupements comme des molécules diatomiques libres. Les paramètres de structure de ces molécules diatomiques équivalentes sont sous la dépendance de l'édifice moléculaire servant de support.

Une telle étude peut être poursuivie sur la bande

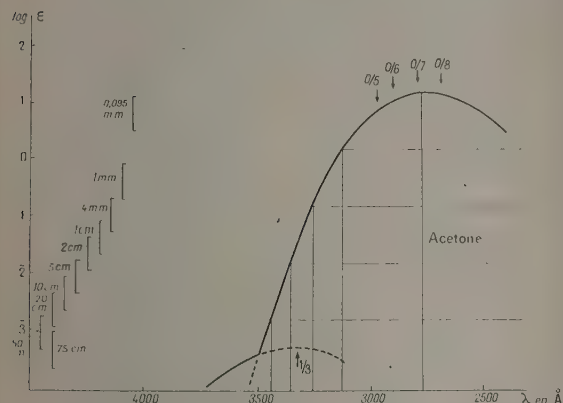


Fig. 1.

continue de la phase liquide par l'analyse de la forme de son enveloppe. Celle-ci peut être restituée aisément, si l'on connaît les courbes de Morse de l'état fondamental et de l'état excité du carbonyle. Le spectre d'absorption étant continu, il n'y a pas lieu d'envisager de niveaux discrets et tous les points des deux paraboles sont utilisables. La répartition thermique de Boltzmann conditionne l'intensité d'absorption, la probabilité de transition étant constante par ailleurs.

Inversement à partir de la courbe d'absorption expérimentale obtenue sur un intervalle étendu des log ε, il est possible de construire la courbe de Morse de l'état excité. On connaît, en effet, la courbe de Morse de l'état fondamental, qui est réduite à une parabole dont l'ouverture est donnée par la fréquence Raman ou infrarouge du carbonyle. Cette construction fournit une nouvelle parabole dont l'ouverture est plus grande que celle de la précédente. Cela traduit un relâchement de la liaison carbone-oxygène, qui,

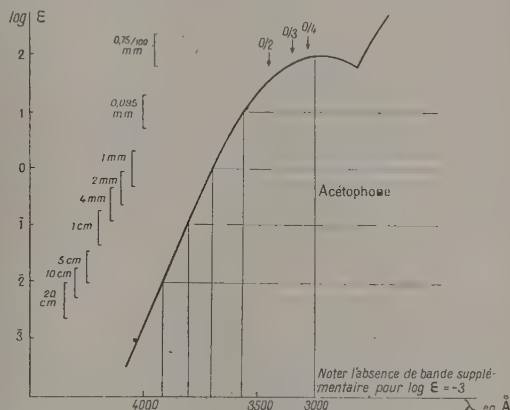


Fig. 2.

de double dans l'état normal, est devenue sensiblement simple dans l'état excité (F. J. Taboury [1]).

Il est intéressant de rechercher, dans le spectre

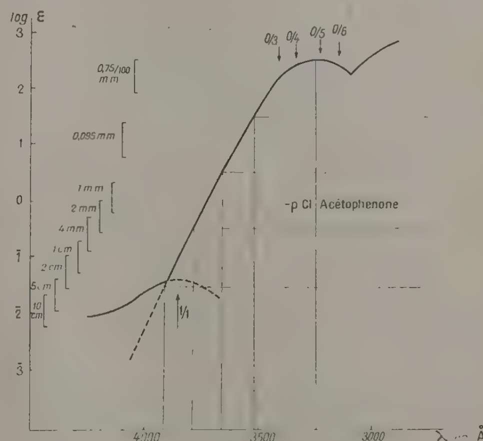


Fig. 3.

continu du liquide, la trace des niveaux de vibration, qui sont parfaitement observables en phase gazeuse. Pour cela, il y a lieu de considérer successivement trois régions de la bande d'absorption.

a. **Sommet de la bande d'absorption.** — Celui-ci s'obtient avec de faibles épaisseurs de liquide pur, quelques microns. Il représente exclusivement des transitions partant du niveau de vibration o et aboutissant à divers niveaux de vibration de l'état excité.

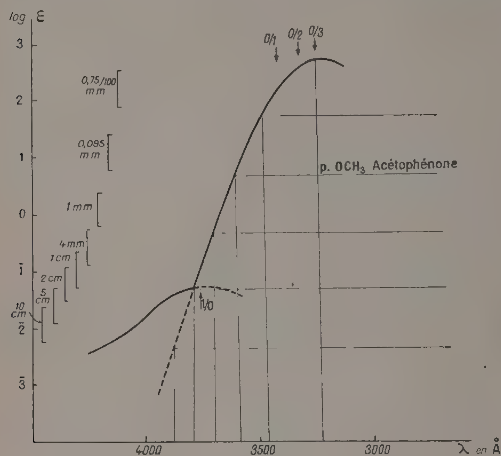


Fig. 4.

Aussi la parabole inférieure doit être tronquée vers le bas, comme le prévoit la théorie. Les multiples ondulations, que l'on observe souvent sur le sommet des courbes d'absorption, ne sont que la manifestation de la présence des niveaux de vibration de l'état excité, qui cadrent très exactement avec la construction citée plus haut. Il est possible de préciser sans ambiguïté les nombres quantiques de vibrations en cause.

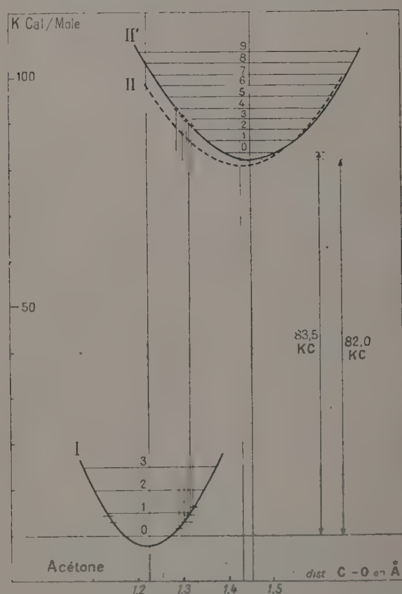


Fig. 5

Le coefficient de force de la liaison C—O excitée ressort bien avec une valeur compatible avec une liaison simple.

b. **Partie moyenne de la bande d'absorption.** — Cette partie moyenne ne comporte pratiquement pas de trace de quantification. Elle correspond à des situations énergétiques de l'état fondamental, comprises entre les niveaux de vibration o et 1. On obtient cette partie moyenne avec des épaisseurs de liquide pur de l'ordre du décimètre.

c. **Partie basse de la courbe d'absorption.** — La partie basse de la courbe d'absorption ne peut être déterminée qu'avec des épaisseurs de liquide pur considérables, de l'ordre de 1 m, les mesures

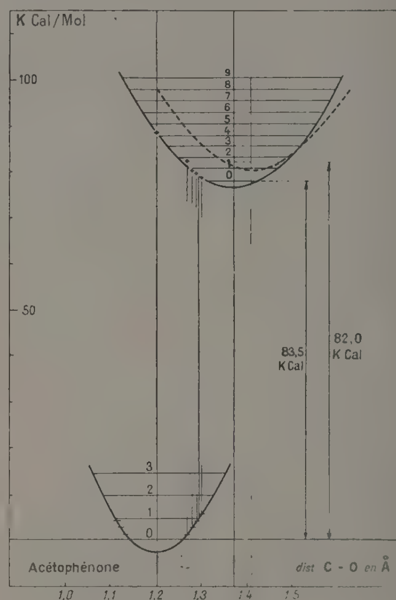


Fig. 6.

dans ces conditions ont été rarement entreprises, si ce n'est par V. Henri [2] en 1913 sur l'acétone. Nous avons repris ces mesures et confirmé les résultats. Mlle M. Lestrade [3] a systématiquement poursuivi des recherches dans cette voie. Ses résultats prouvent que l'on enregistre une bande auxiliaire, qui s'explique aisément par une transition partant du premier niveau de vibration de l'état normal.

En définitive, l'hypothèse de travail, qui consiste à admettre la probabilité de transition constante, n'est qu'une première approximation suffisante pour la mise en place de la parabole supérieure. On observe des variations locales de la probabilité de transition, lorsque des niveaux normaux sont en cause, et surtout lorsque l'on peut associer un niveau normal de l'état inférieur à un niveau normal de l'état supérieur.

Il est important de noter qu'un diagramme complet doit être déterminé par des mesures homogènes effectuées sur le liquide pur. On ne peut associer des

mesures ainsi effectuées avec des mesures faites sur des solutions, en raison des déplacements de fréquences observées. Un contrôle de l'ensemble des

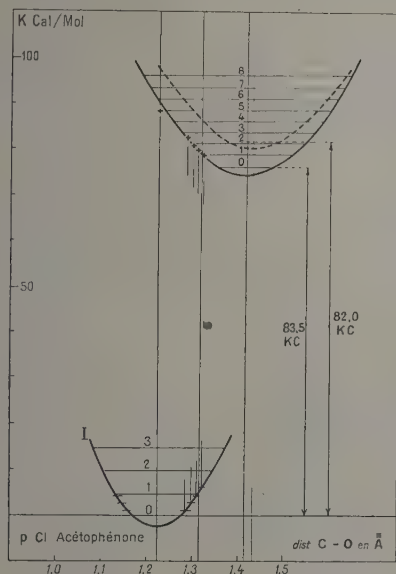


Fig. 7.

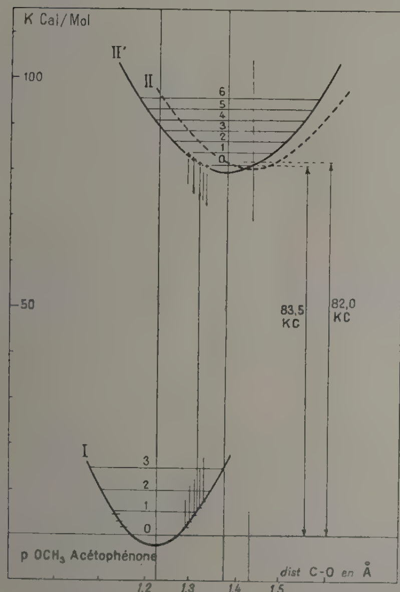


Fig. 8.

propositions précédentes peut être obtenu par l'étude du gaz. C'est le travail que M. Thouvenin [4] s'est proposé d'effectuer.

La bibliographie montre que des mesures ont déjà été effectuées dans ce sens, par exemple sur l'aldéhyde benzoïque par Almasy [5], dans d'excellentes conditions. La vapeur était obtenue par injection de quantités connues de matières dans une cellule vide d'air. Le spectre a été dépouillé et les niveaux énergétiques répartis entre l'état fondamental et l'état excité. Aucune attribution de mode de vibration n'avait été faite pour ce dernier état.

M. Thouvenin a obtenu, avec la vapeur de la cyclopentanone, des résultats en très bon accord avec ceux qui ont été obtenus avec la phase liquide. La confrontation avec ces derniers, et l'emploi du diagramme de Morse déjà décrit, a permis un dépouillement

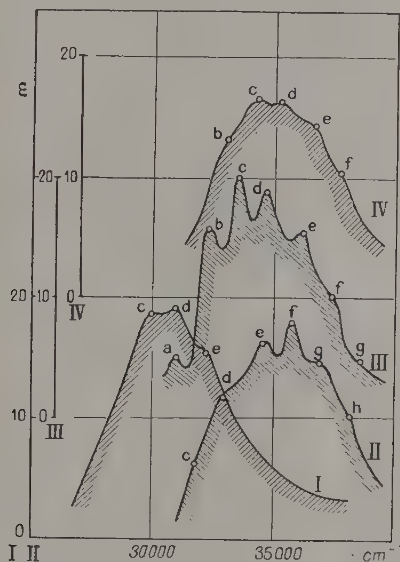


Fig. 9.

$H_2C{=}C{=}O$ I. Cétène.

CH_2 / CH_2 ◇ $C{=}O$ / CH_2 II. Cyclobutanone;

CH_2 / CH_2, CH_2 ⬠ $C{=}O$ / CH_2 III. Cyclopentanone;

CH_2 CH_2 / CH_2 ⬡ $C{=}O$ / CH_2 CH_2 IV. Cyclohexanone.

Ordonnées : coefficient d'extinction moléculaire.
Les courbes III et IV sont décalées dans le sens des ordonnées.

complet du spectre. La plupart des fréquences propres ont pu être attribuées à des modes de vibration déterminés et les nombres quantiques de vibrations appréciés sans ambiguïté.

Un phénomène de *prédissociation* a été observé avec la cyclopentanone, comme avec l'aldéhyde

benzoïque. Un certain nombre de niveaux de vibration de l'état excité sont diffus. Un accroissement de la température déplace un peu la limite apparente

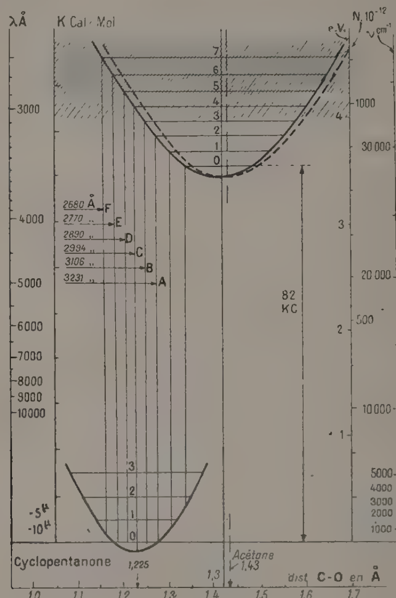


Fig. 10.

de prédissociation. La dissociation responsable de cet effet semble être de nature photochimique comme le montrent des recherches très complètes effectuées par ailleurs : Le carbonyle étant libéré sous forme d'oxyde de carbone, à la suite d'une double ou triple rupture de la chaîne support (Forster, Skrabal, Wagner [6], Benson et Kistiakowsky [7]).

En conclusion, l'hypothèse simplificatrice, qui consiste à considérer dans une molécule complexe, un groupe diatomique externe, c'est-à-dire libre à l'une de ses extrémités, comme une molécule diatomique, permet l'interprétation détaillée des spectres ultraviolets comme elle a permis celle des spectres de vibration en diffusion et en absorption. La conséquence la plus importante de cette manière de voir réside dans le fait que les paramètres structuraux de cette pseudo-molécule diatomique sont sous la dépendance du reste de la molécule. Les spectres d'absorption ultraviolets peuvent donc servir maintenant à l'étude quantitative des phénomènes d'induction intramoléculaire, car ce qui vient d'être dit du

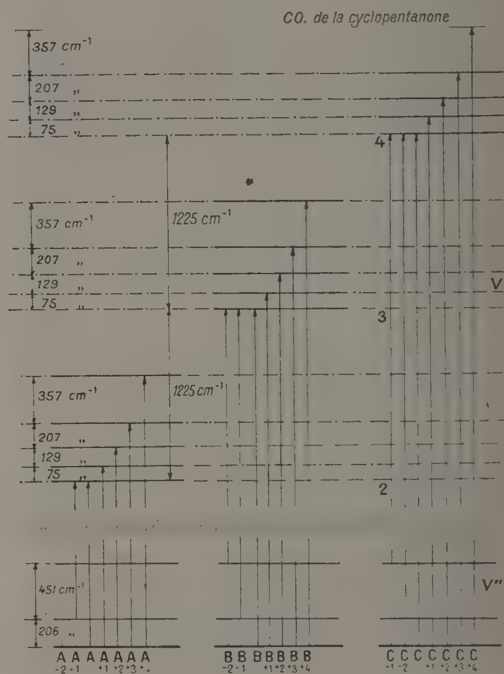


Fig. 11.

carbonyle peut être répété de tout groupement diatomique externe à liaison multiple et vraisemblablement de groupements diatomiques internes.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Taboury F. J. — Interprétation de la bande d'absorption du carbonyle dans les spectres d'absorption ultraviolets des cétones et des aldéhydes liquides. *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 740.

[2] Bielecki Jan et Victor-Henri. — Quantitative Untersuchungen über die Absorption Ultra-Violeter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Ketone und Aldehyde der Fettreihe. *Ber.*, 1913, **46**, 3633-3634.

[3] Lestrade Mlle M. — Étude spectroscopique des effets d'induction intramoléculaire dans les molécules aromatiques carbonylées. *Thèse*, Poitiers, 1952.

[4] Taboury F. J. et Thouvenin P. — Spectre ultraviolet de la cyclopentanone (phase liquide et phase vapeur). En publication au *J. Chim. Phys.*, 1953.

[5] Almasy et De Hemptine. — Spectre ultraviolet de l'aldéhyde benzoïque (phase liquide et phase vapeur). *J. Chim. Phys.*, 1933, **30**, 529, 634 et 713; *J. Physique Rad.*, 1928, **9**, 357.

[6] Förster K. G., Skrabal R. et Wagner J. — Ringspannung V. Ultravioletabsoption isocyclische Ketone. *Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, 290.

[7] Benson S. W. et Kistiakowsky G. B. — The photochemical decomposition of cyclic Ketones. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 80.

SPECTRES ÉLECTRONIQUES DE L'OXYDE AZOTEUX ET DE L'OXYDE AZOTIQUE SOUS DIFFÉRENTS ÉTATS

Par Mme J. GRANIER-MAYENCE, MM. J. ROMAND et S. ROBIN,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris (France).

Les spectres d'absorption de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique à l'état vapeur dans l'ultraviolet ont déjà été étudiés [1] et il nous a paru utile de compléter les données actuelles par une étude analogue faite à l'état condensé. On doit s'attendre à des résultats intéressants dans le cas de l'oxyde azotique qui s'associe à basse température.

1° On sait que le spectre d'absorption de l'oxyde azoteux gazeux dans l'ultraviolet lointain se compose de plusieurs bandes [2] et que, dans la région spectrale comprise entre 2 300 et 1 400 Å, se trouvent deux bandes [3] : la bande B qui est continue et dont le maximum est à 1 830 Å à la température ordinaire,

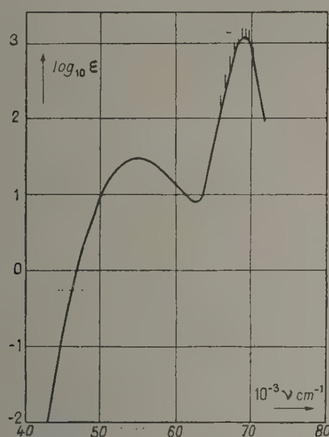


Fig. 1. — Spectre d'absorption de N_2O gazeux.

la bande *C* qui est résoluble en neuf bandes de vibration (*fig.* 1).

Nous avons d'abord étudié l'effet de la température sur la bande B entre 183 et 573° K, et nous avons observé un déplacement du maximum vers les grandes fréquences avec diminution de l'absorption quand la température décroît [4] (*fig.* 2). Cet effet peut être attribué à la variation de la population sur les différents niveaux de l'état de base; cependant, dans le cas de N_2O, molécule triatomique et linéaire, la dissociation se faisant selon toute probabilité en N_2 et O, la fréquence $\overset{\leftarrow}{N}\overset{\leftarrow}{N}\vec{O}$ correspondante (1 285 cm^{-1}) est trop élevée pour rendre compte d'un tel effet de température et l'on doit faire intervenir la fréquence de déformation (589 cm^{-1}). Un calcul approché, que nous avons entrepris, ne donnant pas de bon résultat, il semble nécessaire de faire un calcul complet au moyen des surfaces d'énergie potentielle [5].

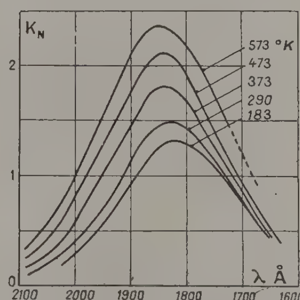


Fig. 2. — Influence de la température sur le spectre d'absorption de N_2O gazeux.

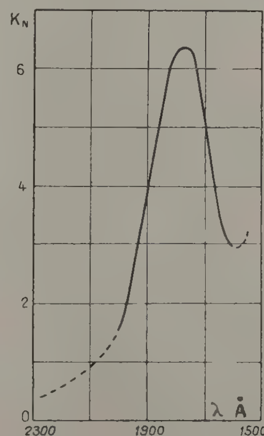


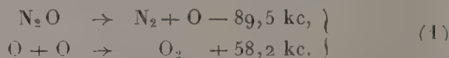
Fig. 3. — Spectre d'absorption de N_2O solide.

Dans le spectre du solide [6] (*fig.* 3), nous observons, entre 2 400 et 1 600 Å, une bande d'apparence continue, analogue en forme et en position à la bande B du gaz. Son maximum, situé à 1 780 Å, est déplacé d'environ 30 Å (1 000 cm^{-1}) vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du gaz supposé à la même température (la position de ce dernier étant calculée par extrapolation de la variation en fonction de la

température exposée précédemment). D'autre part, nous n'avons pas observé d'effet de température sur le solide entre 20 et 60° K.

En règle générale, les fréquences de vibration sont peu modifiées par le passage de l'état gazeux à l'état condensé; ainsi les fréquences Raman de N_2O liquide sont sensiblement les mêmes que pour le gaz [7]. Les fréquences de vibration dans le cristal (du moins pour un cristal non polaire) ne sont pas très différentes de celles correspondant à l'état gazeux. Donc on peut en déduire que l'état de base est peu modifié et par conséquent le déplacement du maximum et la déformation (faible élargissement) de la bande B sont probablement dus à une modification de l'état excité. Remarquons que le spectre d'absorption du liquide [8] est identique à celui du gaz à la même température de 183° K jusqu'à 2 100 Å (limite des mesures sur le liquide).

D'autre part, dans la région comprise entre 2 000 et 2 400 Å, l'absorption est beaucoup moins reproductible que dans l'ensemble de la bande, et semble trop intense. Par irradiation nous avons noté à 20° K une augmentation assez forte dans cette région avec même, sur certains spectres, apparition d'un deuxième maximum vers 2 120 Å. Nous pensons que cette deuxième bande n'appartient pas au spectre de N_2O et qu'elle pourrait être due à un produit de dissociation photochimique. L'oxygène solide n'absorbant que peu dans cette région (travaux non encore publiés), l'azote solide étant probablement transparent, ce produit ne peut être qu'un oxyde de l'azote et parmi ceux-ci NO semble le plus probable, car il présente, comme nous le verrons plus loin, une bande très intense dans cette région (maximum à 2 100 Å). Le processus primaire de décomposition photochimique de N_2O généralement admis est le suivant :



$$\left.\begin{array}{l} N_2O \rightarrow N_2 + O - 89{,}5 \text{ kc}, \\ O + O \rightarrow O_2 + 58{,}2 \text{ kc}. \end{array}\right\} \quad (1)$$

Mais la réaction suivante doit aussi exister comme processus secondaire



$$O + N_2O \rightarrow 2NO + 35{,}2 \text{ kc}. \quad (2)$$

Dans nos expériences sur N_2O gazeux, nous n'avons jamais observé de trace de NO, mais nous pouvons seulement en conclure que s'il s'en forme, la quantité formée est trop faible pour être mise en évidence dans les conditions où nous opérons.

La comparaison des coefficients d'absorption de l'oxyde azotique à l'état solide (bande de 2 100 Å) et à l'état gazeux (bandes γ et δ) est difficile à cause du manque de données suffisamment précises sur l'épaisseur des couches. Il est possible (dans l'hypothèse où cette bande à 2 120 Å est bien due à l'oxyde azotique) que la proportion d'oxyde azotique résultant de l'équation (2) soit plus grande à l'état solide.

2° Le spectre de l'oxyde azotique gazeux [1], [9] se compose dans l'ultraviolet de divers systèmes de bandes électroniques; on connaît, entre 2 400 et 1400 Å, les systèmes β, γ, δ, ε. En dehors de ces bandes, une faible absorption continue a été observée [1], [10], [11], dont l'intensité augmente lorsque la température diminue; on n'a malheureusement pas le maximum de cette bande car sur le gaz les bandes électroniques sont très intenses et perturbent la bande continue. On sait que, dans le liquide, on observe également une absorption continue intense avec un minimum à 4 600 Å, mais qui croît rapidement ensuite dans l'ultraviolet [12]. On pense que cette absorption continue est due à une polymérisation en molécules N_2O_2, le taux de polymérisation étant variable avec la température. Cette polymérisation a d'ailleurs depuis longtemps été suggérée à la suite d'expériences non spectroscopiques (chaleur spécifique, pouvoir rotatoire magnétique, biréfringence magnétique).

Le spectre de l'oxyde azotique solide (*fig.* 4) a été étudié à 20° K entre 1600 et 2 400 Å [13]. Il se compose d'une unique bande continue, dont nous avons observé le maximum à 2 100 Å environ. On n'observe aucune trace des divers systèmes de bandes électroniques du gaz. Cette bande continue est très intense, mais

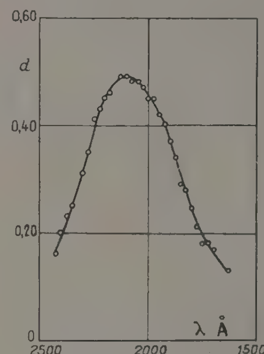


Fig. 4. — Spectre d'absorption de NO solide.

le calcul des coefficients d'absorption basé sur l'épaisseur approximative des couches (de l'ordre de 100 Å) montre que les bandes des systèmes γ et δ, si elles existaient à l'état solide avec la même intensité qu'à l'état gazeux, devraient encore être observables dans ces conditions, en dehors de la région du maximum.

L'énergie de dissociation de la molécule NO étant de 5,29 eV au moins, la bande observée qui s'étend au delà de 2 500 Å ne peut être due à une transition entre l'état fondamental et un des états excités connus de la molécule NO. On peut donc supposer que l'association conduit à l'existence de nouveaux niveaux appartenant à la molécule N_2O_2. Nous verrons plus loin que, dans le cas de l'oxyde azotique comprimé par un gaz étranger, il n'apparaît pas de bande nouvelle; en conséquence les deux molécules NO de N_2O_2 doivent être excitées à la fois. Nous pensons donc que l'on peut considérer cette bande comme étant due à une transition entre l'état fondamental de N_2O_2 et un état excité, dont l'énergie de dissociation serait celle de la molécule $N_2O_2 \rightarrow 2NO$, soit de l'ordre de 0,15 eV.

Dans le cas de NO comprimé pur, des auteurs [14] avaient déjà observé sa décomposition d'autant plus rapide que la pression initiale est plus élevée, et avaient indiqué la formation d'oxydes de l'azote : nous avons

essayé de caractériser spectroscopiquement les produits obtenus. Notons tout d'abord que, lorsqu'on comprime NO avec des gaz étrangers transparents tels que A ou N_2, on observe, dans l'ultraviolet moyen, un déplacement et une déformation des bandes γ analogues aux perturbations déjà trouvées dans d'autres cas : raies de résonance des métaux alcalins, dont nous ne parlerons pas ici [15]. Nous n'avons pas observé, entre les molécules NO et celles d'argon ou d'azote, d'interactions conduisant à des bandes nouvelles comme celles observées dans le cas de l'oxygène [16]. Lorsque NO est comprimé pur vers 800 atm, il prend une teinte vert foncé et l'on observe un minimum d'absorption très marqué vers 5 300 Å ; ensuite la pression décroît, le gaz se décompose avec formation d'un liquide bleu et le minimum d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde; lorsque la pression est stabilisée (vers 100 atm) le minimum est à 4 950 Å. Parmi les produits susceptibles de se former : N_2, N_2O, NO_2, N_2O_3, seul l'anhydride azoteux peut être responsable des minima d'absorption observés; ceux-ci peuvent toutefois être modifiés par l'absorption propre du peroxyde.

De l'ensemble de ces résultats, nous remarquerons le comportement essentiellement différent de la molécule NO, lorsqu'elle est comprimée ou condensée : dans un cas, on a association de la molécule et, dans l'autre cas, décomposition.

On sait que l'on a proposé pour NO une structure de résonance [17] :



cette structure est très stable et la molécule ne s'associe pas à la température ordinaire; la pression augmentant la probabilité des chocs favorise seulement la décomposition avec diminution de volume. Mais à basse température (au-dessous de 120° K) l'oxyde azotique s'associe; il y a donc lieu de penser que cette structure d'équilibre est rompue en faveur de la suivante :



car celle-ci donne facilement lieu à l'association $2\,NO \rightarrow N_2O_2$, par suite de la présence d'un électron libre sur l'azote.

D'autre part, il faut faire remarquer que le niveau fondamental de NO est double : ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ et ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$; la séparation étant de 121 cm^{-1}. A basse température (inférieure à 20° K) toutes les molécules sont à l'état le plus bas ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$, et le moment magnétique et la susceptibilité magnétique sont nuls. Aux températures plus élevées, on a des molécules sur les deux niveaux. La structure non polaire correspondrait donc à l'état ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$.

Les résultats obtenus et présentés dans cette communication pourront peut-être apporter quelques précisions dans l'étude de la structure de la haute atmosphère, où la présence de certains oxydes de l'azote a déjà pu être mise en évidence.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mayence J. — *Thèse*, Paris, 1950; *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 453 (contient les références antérieures).

[2] Duncan A. B. F. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 638.

[3] Romand J. et Mayence J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 998.

[4] Romand J. et Granier-Mayence J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 824.

[5] Stearn A. E. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 778.

[6] Romand J. et Granier-Mayence J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1023.

[7] Vodar B. et Yeou Ta. — *J. Physique Rad.*, 1940, **1**, 376.

[8] Nicolle J., Vodar B. et Yeou Ta. — *J. Physique Rad.*, **1**, 1940, 445 S.

[9] Mayence J., Romand J. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1799.

[10] Berstein H. J. et Herzberg G. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 77.

[11] D'Or L., Delattre A. et Tarte P. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1064.

[12] Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 1467.

[13] Granier-Mayence J. et Romand J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1148.

[14] Briner E., Biedermann H. et Rothen A. — *J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 157.

[15] Robin J. et Robin S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1019.

[16] Salow H. et Steiner W. — *Z. Physik*, 1936, **99**, 137.

[17] Pauling L. — *Nature of the Chemical Bond*, London, 1948.

THÉORIE DU MODÈLE MÉTALLIQUE COMPORTANT DES RAMIFICATIONS. APPLICATION AU NAPHTALÈNE

Par J. BARRIOL
Université de Nancy (France),

et S. NIKITINE.
Université de Strasbourg (France).

1. **Introduction.** — Plusieurs auteurs ont tenté d'appliquer le modèle métallique (M. M.) à des molécules dans lesquelles la chaîne métallique (Ch. M.) présente des ramifications [1], [2]. Ces applications présentent des difficultés car les conditions de continuité au point de bifurcation ne sont pas évidentes. Nous nous proposons de montrer que l'on peut les établir d'une façon rigoureuse.

2. **Les conditions de continuité.** — Dans les applications du M. M., on se sert généralement de fonctions d'onde à une variable de position ξ prise le long de la Ch. M. (¹). Nous allons considérer une Ch. M. à trois branches, 1, 2 et 3, avec un point de jonction O. Soient trois variables de position ξ_1, ξ_2, ξ_3 et trois F. O

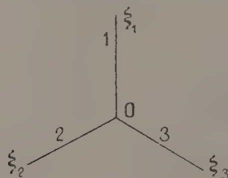


Fig. 1.

à une variable $\psi_1(\xi_1)$, $\psi_2(\xi_2)$ et $\psi_3(\xi_3)$ sur chacune des branches. Une première condition de continuité est immédiate. On a au point O :

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3. \tag{1}$$

Pour établir une deuxième condition de continuité, nous allons considérer, au voisinage du point O, des F. O. à trois dimensions qui doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\varphi + V\varphi = E\varphi. \tag{2}$$

Si l'on intègre cette équation dans un petit volume v limité par une surface S autour du point O on trouve :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\int_S \overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi\,\vec{n}\,\mathrm{d}\sigma = \int_v (E-V)\varphi\,\mathrm{d}v, \tag{3}$$

où $\mathrm{d}\sigma$ est un élément de surface et n la normale à celui-ci. Cette équation nous permet de revenir à des fonctions à une seule variable (ξ_1, ξ_2 ou ξ_3) en posant :

$$\psi(\xi) = \int_\Sigma \varphi\,\mathrm{d}\sigma, \tag{4}$$

l'intégration étant étendue à des surfaces Σ normales aux branches de la Ch. M. Comme φ devient rapidement nul de part et d'autre des branches de la Ch. M., on peut dire :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{i=1,2,3}\frac{\mathrm{d}\psi_i}{\mathrm{d}\xi_i} = \int_v (E-V)\varphi\,\mathrm{d}v.$$

Par ailleurs on peut prendre v aussi petit que l'on veut et, par conséquent, on peut écrire finalement :

$$\sum_{i=1,2,3}\frac{\mathrm{d}\psi_i}{\mathrm{d}\xi_i} = 0 \tag{5}$$

en se rappelant que les dérivées sont prises suivant la normale extérieure aux éléments de surface $\mathrm{d}\sigma$. Les équations (1) et (5) sont les deux relations de continuité au point O du M. M. tenant compte des ramifications d'une Ch. M. Kuhn [1] avait posé empiriquement des conditions analogues.

3. **Application au naphtalène.** — Les états d'énergie du naphtalène ont été calculés par J. Platt [3] en négligeant les ramifications. Nous allons les calculer en tenant compte des ramifications aux points A et B.

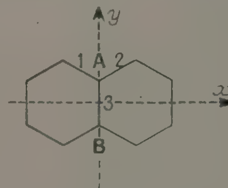


Fig. 2.

Les fonctions d'onde du naphtalène se divisent,

(¹) El Komoss a développé un modèle à trois dimensions qui fera l'objet d'une publication. Il apparaît que ce modèle ne présente pas d'avantages considérables sur le modèle à une dimension.

suivant leur symétrie par rapport aux axes y et x (*fig.* 2), en quatre groupes : 1° *Sx Sy*; 2° *Sx Ay*; 3° *Ax Sy*; 4° *Ax Ay*. Nous allons les calculer en tenant compte de leur symétrie et des conditions de continuité.

1° *Sx Sy* : Les fonctions d'onde du premier groupe sont :

$$\psi_1 = \psi_2 = c\, e^{i\alpha\xi} + d\, e^{-i\alpha\xi} \tag{6}$$

et

$$\psi_3 = c'\, e^{i\alpha\xi} + d'\, e^{-i\alpha\xi}.$$

Les conditions de symétrie par rapport à l'axe ox s'écrivent, en prenant le point A pour origine de la variable de position :

$$c\, e^{i\alpha\xi} + d\, e^{-i\alpha\xi} = c\, e^{i\alpha(5S-\xi)} + d\, e^{-i\alpha(5S-\xi)} \tag{7}$$

en prenant la distance $C—C$ égale à $S = 1{,}39$ Å. On en déduit :

$$d = c\, e^{i5\alpha S}; \tag{8}$$

de même on voit que

$$d' = c'\, e^{i\alpha S}. \tag{8'}$$

Les conditions de continuité donnent par ailleurs :

$$c + d = c' + d'$$

et

$$2(c - d) + c' - d' = 0. \tag{9}$$

La résolution de ces équations donne en posant $\lambda = e^{i\alpha S}$

$$3\lambda^6 + \lambda^5 - \lambda - 3 = 0. \tag{10}$$

On remarque que cette équation admet pour racines ± 1, de sorte que l'on peut écrire

$$(\lambda^2 - 1)(3\lambda^4 + \lambda^3 + 3\lambda^2 + \lambda + 3) = 0.$$

La première parenthèse donne une première solution

$$e^{2i\alpha S} = 1 \quad \text{ou} \quad \alpha = 0 \quad \text{ou} \quad k\pi.$$

En posant $\theta = \lambda + \lambda^{-1} = 2\cos\alpha S$, on trouve pour la deuxième équation

$$3\theta^2 + \theta - 3 = 0.$$

Finalement on trouve les solutions suivantes :

$$\alpha S = 0 + k\pi,$$
$$\alpha_1 S = 0{,}361\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_2 S = 0{,}701\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_3 S = 1{,}299\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_4 S = 1{,}639\pi + 2k\pi.$$

Il est à remarquer qu'à la solution $\alpha = 0$ correspondent des F. O.

2° *Sx Ay* : Les F. O. ont les propriétés suivantes :

$$\psi_1 = -\psi_2 = c\, e^{i\alpha S} + d\, e^{-i\alpha S}$$

et

$$\psi_3 \equiv 0.$$

Comme les F. O., ψ_1 et ψ_2 doivent être nulles en A et B, on a :

$$1 + e^{5i\alpha S} = 0,$$

d'où les solutions

$$\alpha S = \frac{\pi}{5}(2k + 1).$$

3° *Ax Sy* : Ce cas est analogue au cas *Sx*, *Sy*; on a à résoudre l'équation

$$3\lambda^6 - \lambda^5 + \lambda - 3 = 0$$

qui se réduit à

$$3\theta^2 - \theta - 3 = 0.$$

On trouve alors les solutions suivantes :

$$\alpha_0 S = 0 \quad \text{ou} \quad k\pi,$$
$$\alpha_1 S = 0{,}299\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_2 S = 0{,}639\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_3 S = 1{,}361\pi + 2k\pi,$$
$$\alpha_4 S = 1{,}701\pi + 2k\pi.$$

La première F. O. de la première famille de solutions est identiquement nulle.

4° *Ax Ay* : Enfin la dernière catégorie de F. O. est obtenue à partir de la condition de symétrie

$$1 - e^{5i\alpha} = 0,$$

d'où

$$\alpha S = \frac{2k\pi}{5}.$$

On calcule les énergies des niveaux quantiques du naphtalène au moyen de la formule :

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\alpha^2.$$

Comme α se présente sous la forme $\frac{\pi}{S}\beta_k$ on peut finalement écrire

$$E_k = \frac{h}{8\, c m S^2}\beta_k^2 \quad \text{cm}^{-1}.$$

Les valeurs β_k pour le naphtalène sont données dans le tableau I.

Tableau I.

$\beta_9 = 0{,}800$	$\beta_4 = 0{,}36$
$\beta_8 = 0{,}701$	$\beta_3 = 0{,}299$
$\beta_7 = 0{,}639$	$\beta_2 = 0{,}2$
$\beta_6 = 0{,}6$	$\beta_1 = 0$
$\beta_5 = 0{,}4$	

4. Comparaison avec les résultats obtenus par d'autres méthodes. — Les niveaux d'énergie du naphtalène ont été calculés au moyen des O. M. LCAO [4] et par Platt [3] au moyen d'un M. M. simplifié dans lequel on néglige les ramifications en A et B. Nous avons reproduit les valeurs trouvées par ces auteurs en même temps que celles obtenues dans ce travail dans le tableau II. On voit que le M. M. tenant compte des ramifications M. M. R.) conduit à une correspondance frappante avec les résultats obtenus avec la méthode LCAO (2). Les équations

(2) Une comparaison théorique des deux méthodes a été faite par le Coulson (communication privée).

TABLEAU II.

Énergies des orbitales du naphtalène.

O. M. LCAO $\gamma = 24\,000$ (cm⁻¹).		M. M. R. $S = 1,39$ Å (cm⁻¹).		M. M. C. (Platt) (cm⁻¹).
$AxAy$	96 800	$AxAy$	100 500	dég. 100 500
$Sx\,Sy$	81 300	$Sx\,Sy$	77 200	–
$Ax\,Sy$	67 000	$Ax\,Sy$	63 800	–
$SxAy$	52 500	$SxAy$	56 500	dég. 56 500
$AxAy$	22 200	$AxAy$	25 100	dég. 25 100
$Sx\,Sy$	15 870	$Sx\,Sy$	20 400	–
$Ax\,Sy$	11 500	$Ax\,Sy$	14 000	–
$SxAy$	7 410	$SxAy$	6 280	dég. 6 280
$Sx\,Sy$	0	$Sx\,Sy$	0	0

séculaires, qui servent aux calculs des niveaux d'énergie par la méthode LCAO, sont aussi du même type que celles données par le M. M. tenant compte des ramifications. Il est également intéressant de suivre la correspondance avec les niveaux trouvés par Platt qui sont tous dégénérés, sauf le premier. Ces niveaux concordent exactement avec les niveaux donnés par le M. M. R. pour les cas Ay, pour lesquels nous avons admis que $\psi_3 = 0$, c'est-à-dire pour le cas où nos calculs ne font pas intervenir de ramifications.

La valeur de la transmission $N \rightarrow V_1$ est en accord assez raisonnable avec l'expérience. Elle concorde exactement avec la transition trouvée par Platt, car elle fait intervenir deux niveaux de symétrie Ay. Notons enfin que les calculs ne font intervenir aucun autre paramètre que la valeur de $S = 1,39$ Å.

Nous croyons pouvoir conclure que la méthode du Modèle Métallique Ramifié doit être considérée comme un instrument de travail très précieux pour la chimie quantique comparable pour certaines catégories de problèmes à la méthode LCAO.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KUHN H. — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 2247.
[2] NIKITINE S. et EL KOMOSS S. G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 62 et 279.
[3] PLATT J. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 484.
[4] *Voir*, par exemple : PULLMANN B. et PULLMANN A. — Les théories électroniques de la chimie organique. Masson, Paris, 1952.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MAI 1954, PAGE 428.

ÉMISSION DES BANDES DU SYSTÈME DE SCHUMANN-RUNGE ($B\,^3\Sigma_u - X\,^3\Sigma_g$) DE LA MOLÉCULE D'OXYGÈNE ET DES RAIES INTERDITES OI($^3P - {}^1D_2$) DE L'ATOME D'OXYGÈNE

Par Ch. WENIGER et Mme R. HERMAN,

Laboratoire A. Cotton, Bellevue et Observatoire de Meudon (France).

Introduction. — L'oxygène excité convenablement sous la pression atmosphérique émet ce système de bandes avec une grande intensité dans un large domaine spectral allant du rouge à l'ultraviolet de Lyman. En même temps, on observe les raies interdites OI (^3P—$^1D_2$) connues sous le nom de « raies aurorales rouges ». Les résultats expérimentaux ont déjà été brièvement décrits. Dans le présent article, nous essayons de donner une interprétation des faits observés. Dans ce but, nous avons calculé les fonctions d'ondes pour les nombres quantiques de vibration v compris entre 17 et 30 dans le cas d'un oscillateur harmonique. Nous avons appliqué la méthode dite de « distorsion » pour calculer les fonctions d'onde pour les nombres quantiques de vibration $v' = 0, 1, 2, \ldots, 10$ de l'état supérieur et $v'' = 0, 1, 2, \ldots, 30$ de l'état inférieur de ce système pour un oscillateur anharmonique. Nous avons pu ainsi évaluer les probabilités de transition et les coefficients d'absorption de ces bandes.

On discute les mécanismes possibles d'excitation et d'émission ayant lieu au sein du plasma gazeux. On obtient un accord satisfaisant entre l'observation et la théorie, si l'on admet que la température d'émission au sein du plasma gazeux est de l'ordre de 3 700° K.

On sait que les raies interdites 5 577 Å OI($^1D_2$—$^1S_0$) et 6 300 Å, 6 364 Å OI (^3P—$^1D_2$) de l'oxygène atomique sont émises avec une intensité notable par la haute atmosphère. Dans le ciel nocturne et dans les aurores, on observe surtout la raie verte (^1D—^1S) qui a une probabilité spontanée de transition 300 fois plus grande que la raie rouge. Dans les aurores de haute altitude et au crépuscule, on a, au contraire, une très forte exaltation des raies rouges (^3P—$^1D_2$).

Au laboratoire, il est relativement facile d'exciter la raie verte, conformément aux probabilités de transition, et très difficile d'observer les raies rouges. Pour observer ces dernières avec une intensité égale ou plus grande que la raie verte 5 577 Å, il faut augmenter la population des atomes au niveau ^1D. Ceci peut être réalisé par dissociation de la molécule O_2 au niveau $B\,^3\Sigma_u^-$ (niveau supérieur des bandes de Schumann-Runge) dans le processus



$$O_2(X\,^3\Sigma_g^-) + E_1 \rightarrow O_2(B\,^3\Sigma_u^-) + E_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D);$$

E_1 et E_2 étant l'énergie électronique.

Cabannes et Garrigue [1] ont imaginé un processus du même genre pour rendre compte de l'exaltation de la

raie 6 300 Å au créspuscule par dissociation de O_3 en $O_2(X\,^3\Sigma) + O(^1D)$.

Dans une décharge haute tension traversant l'oxygène gazeux sous pression atmosphérique, on observe, en émission, le système de bandes de Schumann-Runge ($B\,^3\Sigma - X\,^3\Sigma$) extrêmement développé et s'étendant de 2 100 Å jusqu'au delà de 6 300 Å. Les nombres quantiques de vibration v' et v'' atteignent respectivement les valeurs 10 et 30. Les raies rouges sont alors beaucoup plus intenses que la raie verte.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier quantitativement le processus d'excitation et d'émission de ces bandes et raies au sein du tube à décharge. Pour le faire on doit connaître : 1° les probabilités d'excitation de O_2 du niveau $X\,^3\Sigma_g^-$ au niveau $B\,^3\Sigma_u^-$; 2° la probabilité de dissociation de O_2 en atomes $O(^1D)$ et $O(^3P)$; 3° le taux des processus inverses de recombinaison atomique et de désactivation moléculaire par émission. La probabilité de transition $P_{n'n''}$ d'une bande est, comme on le sait, proportionnelle au carré de l'élément de matrice R du moment électrique. Dans le cas d'une molécule, telle que O_2, l'élément de matrice est :

$$R_{n'n''} = \bar{R}_e \int_0^\infty \psi_{v'}(r)\,\psi_{v''}(r)\,dr. \qquad (1)$$

$\bar{R}_e$ est proportionnel à la probabilité de transition électronique et pratiquement indépendant de la distance internucléaire et $\psi_{v'}(r)$, $\psi_{v''}(r)$ sont les fonctions d'onde des niveaux de vibration v' et v''. L'intensité d'une bande s'écrit alors :

1° En émission :

$$I_{v'v''} = \frac{64}{3}\pi^4 c N_{v'} \nu^4 \bar{R}_e^2 \left[\int_0^\infty \psi_{v'}\psi_{v''}\,dr\right]^2; \qquad (2)$$

2° En absorption :

$$I_{v'v''} = \frac{8\pi^3}{3hc} I_0\,\Delta x\, N_{v''}\,\nu\,\bar{R}_e^2 \left[\int_0^\infty \psi_{v''}\psi_{v'}\,dr\right]^2, \qquad (3)$$

$N_{v'}$ et $N_{v''}$ sont les nombres de molécules aux niveaux v' et v'', c la vitesse de la lumière, I_0 l'intensité de la lumière incidente, Δx l'épaisseur de la couche absorbante et ν le nombre d'onde de la radiation.

Calcul de la fonction d'onde ψ_v. — Elle est aisément calculable, dans le cas de l'oscillateur harmonique, par l'expression connue :

$$\varphi_v = d^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{2^v v}{\sqrt{\pi}}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp.\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{d}\right) H_v\left(\frac{x}{d}\right)\right], \qquad (4)$$

où

$$x = r - r_e, \qquad d^2 = \frac{h}{4\pi^2 c\mu\omega_e} \qquad \text{et} \qquad H_v\left(\frac{x}{d}\right)$$

est le polynome d'Hermite d'ordre v (avec les notations usuelles) [2].

Gaydon et Pearse [2] donnent un tableau de ces fonctions pour $0 \leq v \leq 8$. Miss Pillow [3] a prolongé ce tableau de $v = 8$ à $v = 16$.

Nous l'avons étendu à $v = 30$ (tableau 1).

TABLEAU I.

Valeurs de ψ_v pour un oscillateur harmonique.

...	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.
..	0	−0,328	0	0,324	0	−0,314	0	0,304	0	−0,298	0	0,301	0	−0,301
..	0,378	−0,010	−0,036	−0,002	0,038	0,005	−0,039	−0,008	0,039	0,011	−0,039	0,013	−0,036	−0,015
..	0,058	0,311	−0,007	−0,319	−0,042	0,302	0,085	−0,372	−0,162	0,345	0,208	−0,312	−0,247	0,350
..	−0,316	0,052	0,325	0,026	−0,333	−0,102	0,300	0,164	−0,260	−0,215	0,212	0,260	−0,158	−0,287
..	−0,128	−0,642	0,034	0,539	0,134	−0,404	−0,258	0,372	0,031	−0,442	−0,162	0,360	0,236	0,304
..	0,296	−0,100	−0,331	−0,032	0,307	0,147	−0,246	−0,233	0,159	0,282	−0,059	−0,292	−0,038	0,273
..	0,202	0,306	−0,049	−0,322	−0,101	0,267	0,217	−0,168	−0,286	0,047	0,305	0,075	−0,265	−0,176
..	0,123	−0,253	−0,263	0,099	0,312	0,067	−0,274	−0,205	0,167	0,282	−0,030	−0,285	−0,102	0,235
..	−0,297	−0,298	0,096	0,350	0,122	−0,266	−0,276	0,101	0,332	−0,083	−0,377	−0,117	0,307	0,268
..	0,151	−0,251	−0,315	0,010	0,281	0,182	−0,154	−0,277	−0,026	0,260	0,186	−0,144	−0,270	−0,014
..	0,334	0,198	−0,164	−0,324	−0,089	0,248	0,271	−0,048	−0,294	−0,157	0,181	0,275	0,003	−0,300
..	0,014	0,333	−0,283	−0,573	−0,209	0,389	0,526	0,033	−0,464	−0,385	0,167	0,507	0,200	−0,359
..	−0,328	−0,069	0,255	0,310	0,038	−0,273	−0,204	0,091	0,280	0,143	−0,159	−0,269	−0,055	0,221
..	−0,193	−0,321	−0,149	0,159	0,306	0,144	−0,162	−0,292	−0,110	0,186	0,275	0,055	−0,226	−0,246
..	0,187	−0,118	−0,313	−0,232	0,055	0,286	0,246	−0,036	−0,058	−0,049	0,010	0,056	0,041	−0,017
..	0,364	0,274	−0,022	−0,289	−0,314	−0,072	0,225	0,315	0,112	−0,189	−0,302	−0,117	0,180	0,291
..	0,101	0,280	0,282	0,082	−0,173	−0,289	−0,171	0,084	0,264	0,210	−0,031	−0,244	−0,225	0,007
..	−0,275	−0,003	0,250	0,341	0,201	−0,074	−0,286	−0,283	−0,056	0,209	0,296	0,131	−0,145	−0,288
..	−0,397	−0,346	−0,118	0,168	0,351	0,311	0,069	−0,216	−0,343	−0,217	0,072	0,293	0,279	0,034
..	−0,169	−0,352	−0,378	−0,224	0,039	0,267	0,339	0,202	−0,061	−0,282	−0,304	−0,104	0,157	0,298
..	0,184	−0,071	−0,295	−0,399	−0,327	−0,102	0,169	0,344	0,322	0,108	−0,169	−0,322	−0,271	−0,022
..	0,477	0,454	0,344	0,155	−0,071	−0,267	−0,364	−0,318	−0,136	0,103	0,286	0,321	0,181	−0,057
..	0,287	0,379	0,459	0,504	0,483	0,381	0,201	−0,024	−0,242	−0,381	−0,384	−0,241	−0,002	0,250
..	0,013	0,023	0,040	0,067	0,105	0,156	0,193	0,258	0,320	0,369	0,389	0,366	0,289	0,163
..	0	0	0	0,0008	0,0016	0,003	0,0055	0,0098	0,016	0,026	0,041	0,062	0,090	0,126
..	0	0	0	0	0,00015	0,00031	0,00063	0,0012	0,0022	0,004	0,0071	0,012	0,019	0,031

Dans le cas de l'oscillateur anharmonique, les fonctions d'onde ψ ne sont plus aisément calculables. Elles ont une forme semblable à celle de l'oscillateur harmonique, mais n'ont pas de symétrie par rapport à l'origine et à l'axe des ψ. Miss Pillow [4], se basant sur les travaux de Dunham et de Gaydon et Pearse, a utilisé une méthode de distorsion de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique. Dans cette méthode, l'origine de la courbe de la fonction d'onde est déplacée d'une quantité proportionnelle à $(v+1)$. Les abscisses se trouvent alors asymétriquement élargies des deux côtés de l'origine. Cette méthode conserve la normalisation de ψ. La comparaison de cette méthode et du calcul direct de la fonction d'onde à partir de la fonction de Morse est satisfaisante du moins pour les premiers niveaux de vibration. Nous avons adopté cette méthode pour calculer les probabilités de transition spontanée pour les bandes de Schumann-Runge situées dans la région de 2 000 à 6 400 Å.

Calcul des probabilités absolues. — D'après les équations (2) et (3), la quantité $\left[\int_0^\infty \psi_{v'}\psi_{v''}\,\mathrm{d}r\right]^2$ donne la probabilité de transition au facteur $\overline{R}_e^2$ près, qu'il faut déterminer. Pour cela, on a comparé les coefficients d'absorption $\int k_\lambda\,\mathrm{d}\lambda$, connus dans l'ultra-violet, aux probabilités de transition calculées.

En effet, on connaît la relation :

$$\int K_\lambda\,\mathrm{d}\lambda = \frac{g_{v''}}{g_{v'}}\,\frac{\lambda^4}{8\pi c}\,P_{v'v''}, \qquad (5)$$

où $g_{v'}$ et $g_{v''}$ sont les poids statistiques de niveaux v' et v''.

Les coefficients d'absorption absolus utilisés sont ceux mesurés par Mme Vassy [5]. A l'aide de l'équation (5), on détermine le facteur $\overline{R}_e^2$ qui est égal à $2,5.10^7$.

Le tableau II donne les probabilités absolues, les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption absolus des bandes de Schumann-Runge.

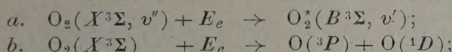
TABLEAU II. (*)

v'...	0.			1.			2.			3.		
v''.	P_{abs}.	λ (mμ).	k (cm²).	P_{abs}.	λ (mμ).	k (cm²).	P_{abs}.	λ (mμ).	k (cm²).	P_{abs}.	λ (mμ).	k (cm²).
0....	42	202,6	$1,5.10^{-22}$	0,35	200,0	$1,3.10^{-24}$	4,0	197,2	$1,3.10^{-23}$	100	195,0	3,4.10
1....	$1,5.10^2$	211,1	6,6	6,5	208,0	$2,7.10^{-23}$	80	205,2	$3,2.10^{-22}$	1.10^3	203,0	3,8.10
2....	3,5	218,1	$1,8.10^{-21}$	45	215,0	$2,1.10^{-22}$	$3,1.10^2$	212,0	$1,36.10^{-21}$	2,5	209,0	1,0.10
3....	$1,4.10^3$	225,6	8,1	$7,2.10^2$	222,0	$3,9.10^{-21}$	$5,5.10^3$	219,0	$2,7.10^{-20}$	$2,8.10^4$	216,0	1,4.10
4....	3,1	233,4	$2,0.10^{-20}$	$2,5.10^3$	230,0	$1,5.10^{-20}$	$1,0.10^4$	226,0	5,8	7	223,0	3,9
5....	$1,2.10^4$	241,6	9	$2,7.10^4$	237,7	$1,9.10^{-19}$	$1,3.10^5$	234,0	8.10^{-19}	$2,7.10^5$	232,0	1,8.10
6....	1,9	250	$1,5.10^{-19}$	8	246,0	6,6	2,0	240,0	$1,48.10^{-18}$	4,0	236,0	2,8
7....	6,5	256	6,6	$4,5.10^5$	255,0	$4,2.10^{-18}$	3,5	247	6,4	$1,2.10^6$	246,0	1,0.10
8....	$1,0.10^5$	270	$1,2.10^{-18}$	4,0	265,0	4,4	9	258,0	8,7	8.10^5	256,0	0,8
9....	3,5	278	4,6	$2,0.10^6$	273,0	$2,5.10^{-17}$	$2,0.10^6$	268,0	$1,2.10^{-17}$	$1,7.10^6$	268,0	1,9
10....	4,0	288	6,0	1,2	283,0	1,7	1,0	280,0	1,4	$5,5.10^5$	275,0	6,9.10
11....	$3,1.10^6$	300	$5,5.10^{-17}$	2,2	295,0	3,7	1,4	291,0	2,3	1,1	285,0	1,6
12....	1,2	311	2,5	1,6	306,0	3,1	$3,0.10^5$	302,0	$5,6.10^{-18}$	$5,0.10^4$	296,0	8,5.10
13....	3,5	326	9	1,5	321,0	3,5	$8,0.10^4$	314,0	1,7	$8,5.10^5$	308,0	1,7.10
14....	2,5	349	8,3	$5,0.10^5$	335,0	1,4	$1,7.10^5$	328,0	4,2	8,0	321	1,9
15....	3,3	352	$1,1.10^{-16}$	1,5	350,0	$5,0.10^{-18}$	$1,1.10^6$	342,0	$3,4.10^{-17}$	$1,1.10^6$	334,0	3,0
16....	3,0	369	1,2	$5,0.10^4$	360,0	1,8	1,0	357,0	3,6	$1,6.10^5$	349,0	5,2.10
17....	2,7	386	1,4	$7,6.10^5$	377,0	$3,4.10^{-17}$	1,6	372,0	6,8	$3,0.10^4$	364,0	1,2
18....	1,6	412	1,0	$1,0.10^6$	395,0	5,4	$3,3.10^5$	390,0	1,7	$4,5.10^5$	381,0	2,1.10
19....	2,8	433	2,2	2,8	420,0	$1,9.10^{-16}$	$2,5.10^4$	409,0	$1,5.10^{-18}$	$1,5.10^6$	399,0	0,9.10
20....	$6,7.10^5$	456	$6,4.10^{-17}$	2,2	442,0	2,4	$1,7.10^5$	430,0	$1,3.10^{-17}$	$9,0.10^5$	418,0	6,1.10
21....	7,1	481	8,3	3,0	466,0	3,1	$1,3.10^6$	440,0	$1,0.10^{-16}$	7,0	439,0	5,7.10
22....	2,0	509	3,0	1,2	492,0	1,5	1,2	476,0	1,3	$1,4.10^4$	462,0	1,4.10
23....	1,6	540	3,0	1,5	520,0	2,3	2,7	503,0	3,8	$3,2.10^5$	487	3,0.10
24....	$3,2.10^4$	573	$7,6.10^{-18}$	4,1	552,0	$8,4.10^{-17}$	1,7	532,0	3,0	8,0	515,0	1,3.10
25....	2,7	611	8,3	$3,5.10^5$	586,7	$0,9.10^{-16}$	2,0	565,0	4,5	$2,3.10^6$	545	4,4
26....	4,5	653,8	1,8	$1,5.10^6$	625,8	5,0	–	–	–	$1,5.10^5$	578,0	3,8.10
27....	–	–	–	$7,5.10^5$	668,7	3,3	–	–	–	1,4	614,0	4,4
28....	–	–	–	–	–	–	–	–	–	$1,1.10^6$	666,0	4,5.10

(*) Une partie seulement des probabilités de transition a pu être calculée par la méthode décrite. Pour les autres, on a dû, soit modifier la correction dissymétrie, soit utiliser une méthode d'extrapolation.

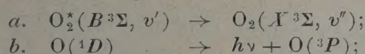
Étude photochimique. — Les diverses réactions, qui peuvent avoir lieu dans notre plasma gazeux, se réduisent essentiellement aux suivantes :

1° Excitation et dissociation par choc électronique des molécules neutres d'oxygène :



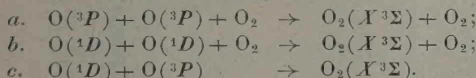
$$a.\quad O_2(X\,^3\Sigma,\ v'') + E_e \rightarrow O_2^*(B\,^3\Sigma,\ v');$$
$$b.\quad O_2(X\,^3\Sigma) + E_e \rightarrow O(^3P) + O(^1D);$$

2° Émission des bandes du système de Schumann-Runge ($B\,^3\Sigma_u^- — X\,^3\Sigma_g^-$) et des raies interdites :



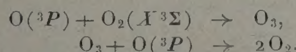
$$a.\quad O_2^*(B\,^3\Sigma,\ v') \rightarrow O_2(X\,^3\Sigma,\ v'');$$
$$b.\quad O(^1D) \rightarrow h\nu + O(^3P);$$

3° Recombinaison des atomes normaux d'oxygène :



$$a.\quad O(^3P) + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2(X\,^3\Sigma) + O_2;$$
$$b.\quad O(^1D) + O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2(X\,^3\Sigma) + O_2;$$
$$c.\quad O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O_2(X\,^3\Sigma).$$

La réaction (3 *a*) pourrait s'effectuer avec formation de l'ozone comme produit intermédiaire :



$$O(^3P) + O_2(X\,^3\Sigma) \rightarrow O_3,$$
$$O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\,O_2.$$

Les équations séculaires s'écrivent :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = K(T)\,N^2(^3P)\,N(O_2), \qquad (6)$$

où le coefficient de recombinaison $K(T)$ est de l'ordre de $5.10^{-32}\,T^{\frac{1}{2}}$ cm ^{6}/s^{-1} et

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{exc}} = \sum_{\upsilon'\upsilon''} N(O_2^*,\ v')\,P_{\upsilon'\upsilon''} = N(v') \sum P_{\upsilon'\upsilon''}. \qquad (7)$$

Le nombre de molécules dissociées par seconde et par centimètre cube est donné par la relation suivante :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = N(E)\,N(O_2,\ v)\,u\,\sigma(\nu)\,F(\nu,\ E). \qquad (8)$$

Dans cette expression, $N(E)$ est le nombre d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$,

$$N(E) = N_{0e}\frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\frac{E}{\pi}}\,e^{-\frac{E}{kT}}\,dE,$$

N_{0e} étant le nombre total d'électrons; $N(O_2,v)$ est le nombre de molécules ayant un nombre quantique de vibration v; on a

$$N(O_2,\ v) = N_0\,e^{-\frac{G(v)}{kT}}$$

N_0 étant le nombre total de molécules, $G(v)$ l'énergie du niveau quantique de vibration, v et u les vitesses des électrons :

$$u = \sqrt{\frac{2E}{m}}.$$

$\sigma(\nu)$ est la section efficace d'absorption correspondant à la région continue conduisant à la dissociation moléculaire. La région continue voisine du seuil d'absorption (λ 1750 Å) joue seule un rôle ici et l'on peut écrire approximativement :

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 + a(\nu - \nu_0)$$
$$= 0{,}7.10^{-18} + 1{,}1.10^{-32}(\nu - \nu_0) \quad \text{en cm}^2.$$

La quantité $F(E)$ représente la fonction d'excitation du niveau électronique et exprime la probabilité relative d'excitation électronique du niveau $X\,^3v''$) de O_2. $F(E)$ dépend aussi de l'énergie $h\nu$ effectivement absorbée par la molécule. La fonction $F(E)$ n'est pas connue; on peut lui donner la forme idéalisée d'un triangle ou d'un rectangle. Dans ce cas, on admet que $F'(E)$ est constante entre les valeurs de ν et $\nu + \Delta\nu$ et nulle en dehors de ces limites. On admet également que $F(\nu,\ E)$ a la même forme pour diverses valeurs de la fréquence ν :

$$F'(\nu,\ E) = F'_0(\nu_0,\ E - h\nu + h\nu_0).$$

L'expression (8) peut maintenant s'écrire :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = \frac{2\sqrt{2}N_{0e}N_0}{\sqrt{m\pi}}\,\frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}}}\,e^{-\frac{G(\upsilon'')}{kT}}\,\sigma$$
$$\times \int_{h\nu}^{\infty} E\,F(E)\,e^{-\frac{E}{kT}}\,dE \qquad (9)$$

qui devient après transformation :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = \frac{8\pi h\sqrt{2}N_{0e}N_0F_0}{\sqrt{m\pi kT}}\,e^{-\frac{G(\upsilon'')}{kT}}$$
$$\times \int_{\nu_0}^{\infty} [\sigma_0 + a(\nu - \nu_0)]\,e^{-\frac{h\nu}{kT}}\,d\nu \qquad (10)$$

et, après intégration :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{diss}} = 36\,\frac{kT}{\nu_0}\left(\sigma_0 + a\,\frac{kT}{h}\right)D\,e^{-\frac{h\bar{\nu}}{kT}}, \qquad (11)$$

où

$$D = \frac{N_{0e}N_0F_0}{\sqrt{\pi mkT}}.$$

L'équation générale d'excitation moléculaire s'écrit :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{exc}} = N_e\,N(v'')\,u\,P_{\text{exc}}, \qquad (12)$$

où N_e, $N(v'')$ et u sont les mêmes que dans le cas de la dissociation. P_{exc} est la probabilité d'excitation, proportionnelle à $\int k\,d\nu$.

L'expression (12) s'écrira donc :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{exc}} = 2{,}83\,h\Delta\nu\left[\sum_{\upsilon''} e^{-\frac{E(\upsilon')}{kT}}\,K\right]D, \qquad (13)$$

où

$$D = \frac{N_{0e}N_0F_0}{\sqrt{m\pi kT}}, \qquad e^{-\frac{E(\upsilon')}{kT}} = e^{-\frac{hc\nu'}{kT}}\,e^{-\frac{hcG(\upsilon'')}{kT}},$$

avec

$$\nu' = 49\,363\ \text{cm}^{-1}$$

et

$$G(v'') = 1\,580{,}36\left(v'' + \frac{1}{2}\right)$$
$$- 12{,}073\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0{,}0546\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3.$$

En combinant les équations (6), (7) avec (11) et

(13) on obtient, en appliquant le principe de « detailed balance »

$$R = \frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_{exc}}{\left(\frac{dN}{dt}\right)_{diss}} = \frac{2{,}83\,\Delta\nu \left[\sum_{v''} e^{-\frac{E(v')}{kT}} k\right]}{36\frac{kT}{h}\left(\sigma_0 + a\frac{kT}{h}\right) e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}}$$

$$= \frac{\sum_{v'v''} N(O_2, v') P_{v'v''}}{K(T) N^2(^3P) N(O_2)}. \qquad (14)$$

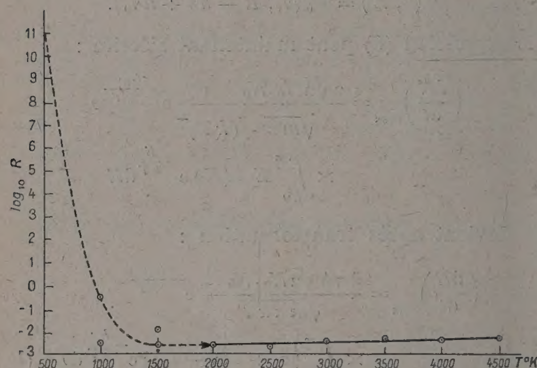


Fig. 1.

La figure 1 illustre la variation de log R [éq. (14)] en fonction de la température T. Remarquons que, pour des températures supérieures à 2 000°K, ce rapport tend vers une constante. Dans notre plasma gazeux, la température d'émission est certainement supérieure à 2 000° K; le rapport R des taux d'excitation et de dissociation est sensiblement constant. La relation (14) se réduit à :

$$\frac{N^2(^3P)}{N(O_2, v')} = \frac{8{,}5.10^{-13}}{R(T) K(T)}. \qquad (15)$$

Comme on le voit, pour pouvoir déterminer $N(^3P)$, il faut connaître $N(O_2, v')$.

Méthode expérimentale pour la détermination de $N(O_2, v')$. — L'intensité relative d'une bande (v', v'') en émission, $N(O_2, v')\ P_{v'v''} h\nu_{v'v''}$ peut être déterminée par la méthode de la photométrie photographique. Le plus simple est de comparer l'intensité d'une des bandes émises à celle des raies rouges Nous avons utilisé la bande (2,21) λ 4 400 Å et la raie OI(^3P—$^1D_2$) λ 6 300 Å. Soit $b(v', v'')$ le rapport de leur intensité. On a donc :

$$N(O_2, v') P_{v',v''} h\nu_{v'v''} = b(v', v'') N(^1D) P(^1D) h\nu(^1D) \qquad (16)$$

et

$$N(O_2, v') = 5.10^{-9}\, b(v', v'') N(^1D). \qquad (16\,a)$$

Le nombre de quanta émis par centimètre cube et par seconde est

$$\frac{I(^1D)}{h\nu} = N(^1D) P(^1D) l,$$

où l est la longueur de la couche émettrice. Dans nos expériences, $l \sim$ cm et $\frac{I(^1D)}{h\nu}$ est de l'ordre de 2.10⁸ quanta par cm³ et par seconde.

D'autre part, la mesure du rapport de l'intensité de la bande λ 4 400 Å (2,21) et de la raie 6 300 Å donne $b \simeq 50$. Avec la valeur $N(^1D)\ P(^1D) \simeq 2.10^8$, on trouve la valeur de $N(O_2, v')$ suivant (16 a) : $N(O_2, v') = 5{,}9.10^3$. Suivant (15), $N(^3P)$ est alors égale à 2.10^{12}.

On peut comparer la population relative aux niveaux O(^3P), O(^1D) et $O_2(v'' = 0)$ à celle que l'on obtiendrait si l'équilibre thermique était réalisé. Dans ce cas, on aurait :

$$N(^1D_2) = N(^3P)\, e^{-\frac{1{,}96}{kT}}, \qquad (17)$$

$$N(^3P) = N(O_2, v'')\, e^{-\frac{5{,}09}{kT}}, \qquad (17\,a)$$

$$N(^1D_2) = N(O_2, v'')\, e^{-\frac{6{,}96}{kT}}. \qquad (17\,b)$$

Utilisant les concentrations trouvées ci-dessus, on trouve les températures de 4 726, 3 550 et 3 759° K de (17), (17 a) et (17 b) respectivement.

Conclusion. — On constate, qu'en ce qui concerne les molécules O_2 à l'état normal ($X\,^3\Sigma$) et les atomes normaux et métastables (O^3P) et O(^1D), il existe une distribution thermique pour leur population. Par contre, les molécules excitées O² ($B^3\Sigma$) ont une concentration beaucoup inférieure à celle qui correspondrait à un tel équilibre.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Cabannes et H. Garrigue. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, 203, 484.

[2] A. G. Gaydon et P. W. B. Pearse. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **173**, 37.

[3] Pillow M. E. — *Proc. Phys. Soc.* A, 1949, **62**, 237.

[4] Pillow M. E. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1951, **64**, 772.

[5] Vassy Mme A. — *Ann. Physique*, 1941, **16**, 145.

Le Gérant : Maurice Blondin. 145095 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1954.